

DERWENT-ACC-NO: 1997-382439

DERWENT-WEEK: 199735

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Photosensitive colouring composition - comprises
photosensitive resin and pigment giving high quality and
durability display, etc.

PATENT-ASSIGNEE: DAINIPPON PRINTING CO LTD[NIPQ]

PRIORITY-DATA: 1995JP-0286328 (October 9, 1995)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC |
|---------------|---------------|----------|-------|-------------|
| JP 09166708 A | June 24, 1997 | N/A | 016 | G02B 005/20 |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO | APPL-DATE |
|--------------|-----------------|----------------|-----------------|
| JP 09166708A | N/A | 1996JP-0287405 | October 9, 1996 |

INT-CL (IPC): C09D004/06, G02B005/20, G02F001/1335, G03F007/004,
G03F007/027

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09166708A

BASIC-ABSTRACT:

A photosensitive colouring composition consists of a photosensitive resin, and a pigment. The photosensitive resin enables exposure patterning, and has an average dissolution rate against its developing solution of 20-200 mg/alkaline mg/alkaline concentration 0.1 wt. %-developing solution litre/minute.

Also claimed is a colour filter which has red, green, and blue picture elements, and a black matrix on a transparent substrate. A transparent electrode layer is provided on the surface of the colour filter. The picture elements and/or black matrix is formed of the photosensitive colouring composition.

Preferably the photosensitive resin contains at least one multifunctional (meth)acrylic monomer having at least trifunctions, an organic polymer, and at least one photopolymerisation initiator having a maximum absorption wavelength at 300-400 nm in the spectral absorption spectrum.

USE - The photosensitive colouring composition is used in producing the colour filter for use in electronic displays, and image sensors for colour display.

ADVANTAGE - The colour filter is produced by the photolithographic method. The use of the colour filter yields the liquid crystal colour display having high quality and high durability. The photosensitive colouring composition has high dissolution rate against the low-concentration. (0.1% or below) alkaline developing solution.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

TITLE-TERMS: PHOTSENSITISER COLOUR COMPOSITION COMPRISE
PHOTSENSITISER RESIN
PIGMENT HIGH QUALITY DURABLE DISPLAY

DERWENT-CLASS: A89 G06 P81 P84 U14

CPI-CODES: A08-C07; A08-D; A12-L02B2; A12-L03B; A12-L03D; G06-D06;
G06-F03B;

EPI-CODES: U14-K01A1C;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; D01 ; P0000 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; K9847*R
K9790 ; K9870 K9847 K9790 ; K9869 K9847 K9790

Polymer Index [1.2]

018 ; ND01 ; Q9999 Q8684 Q8673 Q8606 ; Q9999 Q9450 Q8264 ; Q9999
Q7874 ; Q9999 Q7512 ; K9676*R ; K9701 K9676 ; K9483*R ; K9847*R
K9790 ; K9870 K9847 K9790 ; K9869 K9847 K9790

Polymer Index [1.3]

018 ; D01 D26 D11 D10 D55 D51 D57 D58 ; A999 A179 A157 ; K9870 K9847
K9790 ; K9869 K9847 K9790 ; K9847*R K9790 ; A999 A771

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1997-122707

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1997-318256

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **09-166708**(43)Date of publication of application : **24.06.1997**

(51)Int.Cl.

G02B 5/20
C09D 4/06
G02F 1/1335
G03F 7/004
G03F 7/027(21)Application number : **08-287405**(71)Applicant : **DAINIPPON PRINTING CO LTD**(22)Date of filing : **09.10.1996**(72)Inventor : **HIGUCHI YOICHI**
ARAO EIKI
MORI HIROYUKI

(30)Priority

Priority number : **07286328** Priority date : **09.10.1995** Priority country : **JP****(54) PHOTSENSITIVE COLORED COMPOSITION AND COLOR FILTER**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the compsn. having high reliability, high sensitivity and high accuracy and having high solubility in an aq. alkaline developer by consisting of the compsn. of a photosensitive resin and pigments and using the photosensitive resin which may be patterned by exposure and is specified in the average dissolution rate in the developer to a specific range.

SOLUTION: The pigments are used in place of dyes as coloring agents. Colored resists which are the photosensitive colored compsn. contg. the pigments are so designed that the average dissolution rate in the aq. alkaline developer attains 20 to 200mg/1 liter developer having 0.1wt.% alkali concn./1min. The preferable compsn. for the resists capable of satisfying the dissolution rate is a resist material contg. at least one kind of tri-or higher functional (meth) acrylate monomers, org. polymer and at least one kind of photopolymn. initiators having the max.. absorption wavelength at 300 to 400nm in spectral absorption spectra. As a result, the application of a photofabrication method is made possible in the manufacture of color filters by the resists.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The photosensitive coloring constituent for light filters with which an average dissolution rate [as opposed to / consist of a photopolymer and a pigment, and exposure patterning is possible for this photopolymer, and / the developer] is characterized by being 20-200mg / alkali concentration 0.1 % of the weight developer 1 l. / 1min.

[Claim 2] The photosensitive coloring constituent for light filters according to claim 1 with which a photopolymer contains the polyfunctional (meta) acrylate monomer and the organic polymer of at least one sort of three or more organic functions, and at least one sort of photopolymerization initiators which have the maximum absorption wavelength from 300nm to 400nm by the spectral-extinction spectrum.

[Claim 3] The photosensitive coloring constituent for light filters according to claim 2 whose organic polymers are an acrylic acid (meta), styrene, and 3 system copolymer of benzyl (meta) acrylate.

[Claim 4] The photosensitive coloring constituent for light filters according to claim 3 which are 20-40 mols (meta) of acrylic acids, 25-45 mols of styrene, and 10-50 mols of benzyl (meta) acrylate when the copolymerization ratio of an organic polymer makes the whole 100 mols.

[Claim 5] The photosensitive coloring constituent for light filters according to claim 2 whose molecular weight of an organic polymer is 10,000-70,000.

[Claim 6] The photosensitive coloring constituent for light filters according to claim 2 whose acid numbers of an organic polymer are 20 - 250mgKOH / resin g.

[Claim 7] The photosensitive coloring constituent for light filters according to claim 1 by which a pigment is covered by the dispersant and/or the organic polymer according to claim 2.

[Claim 8] The light filter characterized by being the light filter which established red, green, and a blue pixel and a blue black matrix, and prepared the transparent-electrode layer in the front face further, and forming the aforementioned pixel and/or the black matrix from the photosensitive coloring constituent according to claim 1 to 7 on a transparent substrate.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention aims at offer which is the photosensitive coloring constituent especially used for the optimal light filter for image-sensors uses, such as a liquid crystal display and CCD, and its manufacture about the photosensitive coloring constituent and light filter which are used for manufacture of the light filter used in fields, such as an electronic display and image sensors for color displays

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, in the display of a liquid crystal drive, in order to carry out especially color display, it is not necessary to say that the light filter under liquid crystal cell composition is the most important member. four members of the transparent film which holds the matrix of the black section for (1) shading, Red for (2) color displays (R), Green (G), and Blue (B), and (3) color matrix on a glass front face although the composition changes a little with TFT, STN, and TN types, and the transparent-electrode film for driving liquid crystal further -- it consists of a layer Various methods are devised in order to form the color matrix layer of these layers. In the present condition, it roughly divides with a staining technique, a pigment-content powder method, print processes, and an electrodeposition process, and four sorts of methods are put in practical use. However, in each method, there is a respectively peculiar problem to a quality performance and low-cost-izing, and the problem solving is considered.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] For example, the light filter by the staining technique is put in practical use in use in the image pick-up tube use. By this method, a tingibility film is formed on a glass substrate, pattern exposure is carried out through a photo mask, and a dyed pattern is formed by developing this. This is dyed one amorous glance in three primary colors. Then, resist-printing processing is performed, it goes into the process of two amorous glance, the procedure from formation of a tingibility film is repeated, and the pixel pattern of two amorous glance and three amorous glance is formed. Next, for protection of the pixel section, and flattening, a transparent topcoat layer is installed in a front face, and the ITO film for transparent electrodes is formed on it. Thus, in a staining technique, the formation process of a light filter is very long.

[0004] Furthermore, although a tingibility film gives photosensitivity with dichromate to naturally-occurring-polymers material, such as gelatin and casein, also in that a photosensitive material is limited to the material which has a dye affinity by the color, own lightfastness of a color, and thermal resistance, a problem produces it. Moreover, in manufacture by print processes, although each pixel is printed and produced using the ink which distributed the pigment to thermosetting resin or the ultraviolet-rays hardenability resin, while highly precise pattern formation is difficult, a problem arises in the surface smooth nature of the light filter formed since mechanical oscillation at the time of printing etc. cannot be excepted.

[0005] Furthermore, in an electrodeposition process, an ITO film is formed on a glass substrate and patterning of this is carried out. If a pigment is distributed to the transparent and stable polymer which introduced the carboxyl group and it melts in water, polymer will be charged in minus for a carboxyl group, and will adhere to the ITO film in which the polymer containing the pigment carried out patterning. A black matrix is formed for this by 3 classification-by-color repeat of R, G, and B, and also Bk. Since the ITO film to which polymer adhered previously is insulation-ized by polymer, the color mixture with other colors does not happen. However, although the light filter by this method is excellent in pattern precision or the thickness control, the problem of a low in flexibility produces it to that an ITO membrane formation process is independently needed twice and a pixel pattern.

[0006] When producing a light filter with the conventional technology like ****, a manufacturing process and the number of processing processes change greatly with material to be used. In the meaning, it consists that it is more advantageous to use the photosensitive coloring constituent by the pigment-content powder method of a staining technique. The charge of light-filter formation material using the pigment is roughly conventionally classified into two. After it applies and dries a pigment on a substrate by a dispersant etc. distributing in coat formation material, such as acrylic resin, and forms a coloring layer, on it, one of them applies and dries a positive resist (photopolymer), and using a mask, after exposure, it is developed and forms the pattern of a resist. It is the method of etching removing the coloring layer of the portion from which the resist was removed, forming the pattern which consists of a coloring layer and a resist layer, exfoliating the resist on the coloring layer which became unnecessary after that, and completing a coloring pattern.

[0007] The 2 is the method of adding a photopolymerization nature monomer, a photopolymerization initiator, or a sensitization agent, considering as a photosensitive coloring constituent, performing application, dryness, exposure, and development for this on a substrate, and forming a coloring pattern in the coloring constituent which consists of a pigment and its vehicle. Although

there are a screw azide compound, a diazo compound, etc. and the acetophenone, the benzyl dimethyl ketal, etc. are used as a photopolymerization initiator as a sensitization agent in this case, since the pigment is contained in the coloring constituent and ultraviolet rays are absorbed by the pigment even if it exposes, a photosensitive coloring constituent is low sensitivity. Therefore, there is a problem of requiring a light energy remarkable by full hardening and optical irradiation time.

[0008] In order to produce a light filter like **** using a photosensitive coloring constituent, the merits and demerits and yield of a process in manufacture and processing serve as a big trouble. It is more advantageous to use a pigment type resist rather than a color type also in a design and composition of a resist, since the pigment type did not choose a resin so that more clearly than ****. However, the solubility of the resist to the alkali developer in the development process after exposure poses an important problem in this case. That is, when the influence on a human body is also taken into consideration, the development by the low concentration alkaline-water system developer is more desirable than the development by the organic solvent, and the resist design which shows solubility sufficient for that for this drainage system developer is required. Furthermore, it sets to a light-filter production line, and if the unnecessary resist film which developed negatives and exfoliated at the time of a development process carries out the reattachment to a product, the reattachment will become a light-filter deficit and the cause of a defective product in the processing process which after that followed. Moreover, when the resist which exfoliated in development precipitates within a development tank, or adheres and is accumulated in a tank, washing and maintenance in a tank are frequently needed, and time and effort cuts in many to the washing and maintenance, and poses a big problem in productivity at them.

[0009] It is required for a pigment-content powder type resist constituent not to have pattern thin ** moreover uniformly to an alkaline-water system developer in the component, and to develop negatives correctly for the above reason. Furthermore, as a trouble about which a pigment-content powder type resist side is asked, it is required for the exposure light source wavelength used with a production line for the hardening sensitivity wavelength by the side of a resist to be in agreement. That is, it is needed to make it harden also from the field of the efficiency of optical hardening to the interior of a pigment-content powder type resist film with the light of long wavelength more. Therefore, the purpose of this invention solves the trouble of the above-mentioned conventional technology, and is offering high-reliability, high sensitivity, the photosensitive coloring constituent that is highly precise and has high solubility to an alkaline-water system developer, and a light filter.

[0010]

[Means for Solving the Problem] this invention solves an above-mentioned technical problem, and the pigment-content powder type resist was first used for it as selection to the mold of a resist. That is, although the point inferior to chemical resistance, thermal resistance, and lightfastness has the fault of a staining technique, these are the problems of the color mainly used for coloring. Then, in this invention, it replaced with the color as a coloring agent, and the pigment was used. Next, the average dissolution rate to the alkaline-water system developer of the coloring resist which is a photosensitive coloring constituent containing a pigment designed the resist so that it might be set to 20-200mg / alkali concentration 0.1 % of the weight developer 1 l. / 1min. With the dissolution rate of the above-mentioned coloring resist, area 100mmx100mm and a paint film with a thickness of 1.0 micrometers are formed on a glass substrate using a coloring resist constituent. this -- a paint film -- a room temperature (25 degrees C) -- 15 -- a minute -- between -- dryness -- after -- clean -- oven -- inside -- 90 -- degree C -- three -- a minute -- between -- a pulley -- ** -- KU -- having carried out -- a thing -- temperature -- 23 -- -- 25 -- degree C -- alkali -- concentration -- 0.1 -- % of the weight -- a developer -- one -- l. -- one -- a minute -- between -- having been immersed -- the time -- a paint film -- from -- a

[0011] The dissolution rate specified by this invention is the value calculated as a result of considering relation with a development process wholeheartedly, and a thing desirable as composition of the resist which may satisfy this is the resist material containing the polyfunctional (meta) acrylate monomer and the organic polymer of at least one sort of three or more organic functions, and at least one sort of photopolymerization initiators which have the maximum absorption wavelength from 300nm to 400nm by the spectral-extinction spectrum. In addition, the alkaline-water system developer said in this invention is a developer which emits OH⁻ to in a narrow sense at the time of development in order to develop negatives by the drainage system. pH of this alkaline-water system developer is a field to 7.5-12 the optimal, and, as for the alkali component to be used, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a sodium carbonate, and the thing further understood by the anions (for example, F⁻, CN⁻, etc.) of an organic ammonium system compound, for example, a hydroxylation tetraethylammonium, other sulfides, an oxide, or a weak acid etc. an added water part are mentioned. Moreover, the buffer solution of this pH field may be prepared and you may use it as an alkaline-water system developer.

[0012] As mentioned above, in the light-filter production process by the resist, by using a specific photosensitive coloring constituent, it can become possible to apply the photofabrication method, two or more patterns with surface smooth nature good with high precision can be easily obtained in the same state, and, according to this invention, a light filter with thermal resistance and a resistance to environment good also from using a pigment can be obtained.

[0013]

[Embodiments of the Invention] Next, the gestalt of implementation of desirable invention is mentioned and this invention is explained still in detail. The photosensitive coloring constituent of this invention consists of a resist and a pigment, and exposure patterning is possible for this resist, and the average dissolution rate to the developer is characterized by being 20-200mg / alkali concentration 0.1 % of the weight developer 1 l. / 1min. As for the above-mentioned resist, it is desirable to contain a polyfunctional (meta) acrylate monomer, an organic polymer, and at least one sort of photopolymerization initiators that have the maximum absorption wavelength from 300nm to 400nm by the spectral-extinction spectrum.

[0014] Each well-known pigment currently used for manufacture of the conventional light filter as the above-mentioned pigment can be used. Specifically as an organic pigment, a phthalocyanine system, an azo system, a condensation azo system, an

ANSURA quinone system, a peri non perylene system, an indigo thioindigo system, an isoindolinone system, an azomethine system, an azomethine azo system, a dioxazine system, a Quinacridone system, an aniline-black system, a triphenylmethane-color system, carbon black, etc. are mentioned. As a desirable pigment, especially in these As red (Red), C.I.No.9, C.I.No.97, C.I.No.122, C.I.No.123, C.I.No.149, C.I.No.168, C.I.No.177, C.I.No.180, C.I.No.192, and C.I.No.215 grade C.I.No.7 and C.I.No.36 grade are mentioned as green (Green), and C.I.No.15, C.I.No.22, C.I.No.60, and C.I.No.64 grade are mentioned as blue (Blue).

[0015] furthermore, a pigment -- not independent -- two or more kinds -- combining -- a spectrum, in amending The pigment classified into the pigment according to the following Color Indexes, For example C. I. pigment yellow 24, the C.I. pigment yellow 31, the C.I. pigment yellow 53, the C.I. pigment yellow 83, the C.I. pigment orange 43, the C.I. pigment red 105, C.I. pigment red 149, C. I. pigment red 176, the C.I. pigment red 177, the C.I. pigment violet 14, the C.I. pigment violet 29, the C.I. pigment blue 15, the C.I. pigment blue 15:3, C.I. pigment blue 22, C. I. pigment blue 28, the C.I. pigment green 15, the C.I. pigment green 25, the C.I. pigment green 36, C.I. pigment Brown 28, the C.I. pigment black 1, and C.I. pigment black 7 grade are mentioned. Furthermore, in this invention, these pigments can be used also in the state of an aqueous filter cake besides the shape of a dry impalpable powder, or aqueous suspension. In addition, as for the pigment to be used, it is desirable to carry out distributed processing beforehand by a below-mentioned dispersant and/or a below-mentioned organic polymer.

[0016] The photosensitive coloring constituent of this invention can contain the dispersant of a pigment if needed further. It can be used choosing from a thing wide range as a dispersant of a pigment suitably. For example, the intermediate field of a surfactant and a pigment, the intermediate field of a color, a SORUSU pass, etc. are used. The amount of the dispersant used in the case of pigment-content powder is per [1] pigment 100 weight section - 10 weight sections. However, this dispersant must have the operation which condensation of the pigment used for a coloring photopolymer constituent is prevented [operation], and distributes a pigment uniformly. Therefore, the dispersant itself does not need to check many physical properties of the light filter to manufacture, and it also needs to take into consideration and choose thermal resistance and yellow denaturation further.

furthermore, the amount of the organic polymer used together with a dispersant in this invention in order to process a pigment -- per pigment 100 weight section -- the about zero to 40 weight section -- the range of 5 - 30 weight section is preferably desirable

[0017] The organic polymer used by this invention acts as the viscosity controlling agent of the development nature to the alkali developer of the coloring resist coat which forms a pixel, coat formation material, and a photosensitive coloring constituent, and a distributed stabilizer of a pigment. Specifically, the photosensitive monomer and oligomer which have acrylic resin, polyester resin, an unsaturated polyester resin, and an acryloyl (meta) machine are mentioned. Furthermore, the poly (meta) acrylic ester or its partial hydrolysate, Polyvinyl acetate or its partial saponification object, a polyvinyl phenol, a phenol novolak, Polystyrene, a polyvinyl butyral, a polychloroprene, a polyvinyl chloride, A chlorinated polyethylene, chlorination polypropylene, a polyvinyl pyrrolidone, The copolymer of styrene and a maleic anhydride or its half ester, and also (meta) an acrylic acid, (Meta) The copolymer which was chosen from the monomer of an acrylic ester, an acrylamide (meta), acrylonitrile (meta), etc. which can be copolymerized and whose glass transition point is 35 degrees C or more is mentioned.

[0018] Especially desirable polymers are an acrylic acid (meta), styrene, and 3 system copolymer of benzyl (meta) acrylate in these. Although the copolymerization ratio of these copolymers is arbitrary, desirable ranges are about 20-40 mols (meta) of acrylic acids, about 25-45 mols of styrene, and the copolymer of about 10-50 mols of benzyl (meta) acrylate, when the whole is made into 100 mols. This copolymer also has the purpose which attains stabilization of the pigment in a photosensitive coloring constituent with the above-mentioned dispersant, and, as for the molecular weight, about 10,000-70,000 is desirable. Moreover, in order to give moderate alkali developer resistance, it is the range of 100 - 170mgKOH / resin g that the acid number is the range of about 20 to 250 mgKOH / resin g desirable still more preferably. Although pattern resolving was carried out after exposure / development when this had the bad balance of a copolymerization ratio and the acid number, when there was no resistance over an alkali developer, a small wrinkle and a small crack occurred in a development pattern side and percolation of an alkali developer took place from here quickly, it became clear wholeheartedly to cause resist peeling (ablation) from a glass-substrate side finally as a result of examination.

[0019] The polyfunctional (meta) acrylate monomer used by this invention It is what makes the base resin of the photosensitive coloring constituent of this invention. For example, ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Diethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, propylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Zypso pyrene GURIKORUJI (meta) acrylate, polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Polypropylene GURIKORUJI (meta) acrylate, hexane JIORUJI (meta) acrylate, Neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate, GURISERINJI (meta) acrylate, GURISERINTORI (meta) acrylate, diglycerol tetrapod (meta) acrylate, TETORATORI methylol pro pantry (meta) acrylate, dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, etc. are mentioned, and these components are used as independent or mixture.

[0020] As for these polyfunctional (meta) acrylate monomers, it is desirable that at least one sort of monomers of three or more organic functions are included, and the content is a rate which occupies about 30 - 95 % of the weight in a polyfunctional (meta) acrylate monomer. Moreover, to these polyfunctional (meta) acrylate monomers, single functionality monomers, such as methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, propyl (meta) acrylate, butyl (meta) acrylate, pentyl (meta) acrylate, ethylhexyl (meta) acrylate, styrene, a methyl styrene, and N vinylpyrrolidone, can be added as a reactant diluent.

[0021] As a photopolymerization initiator which has the maximum absorption wavelength from 300nm to 400nm by the spectral-extinction spectrum used in this invention For example, it is the compound which generates a free radical by the energy of ultraviolet rays. Benzophenone derivatives, such as a benzoin, a benzophenone, and an acetophenone, Or a derivative, a thioxan ton, and thioxan ton derivatives, such as those ester, As a halogen content compound, a chloro sulfonyl and a chloro methyl polynuclear aromatic compound, a chloro methyl heterocyclic compound, chloro methyl benzophenones, and full -- me --

non, there are a kind, haloalkanes, redox couples of photoreduction nature coloring matter and a reducing agent, an organosulfur compound, and peroxides, and it can be used also with these kinds or two sorts or more of combination As an example of a photopolymerization initiator, a 2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone, A 2-ethyl {4-(methylthio)phenyl}-2-morpholino-1-propane, A benzoin butyl ether, benzoin iso-propyl ether, a benzophenone, Michler's-ketone, 4, and 4-diethylamino benzophenone, a chloro methyl benzophenone, 9, 10-ANSURA quinone, the 2-methyl -9, 10-ANSURA quinone, A chloro sulfonyl ANSURA quinone, a chloro methyl ANSURA quinone, 9, 10-phenanthrene quinone, A xanthone, a chloro xanthone, a thioxan ton, a chloro thioxan ton, 2, 4-diethyl thioxan ton, a chloro sulfonyl xanthone, a chloro methyl benzo thiazole, etc. are mentioned.

[0022] As a solvent used by this invention, specifically Alcohols solvents, such as methyl alcohol, ethyl alcohol, n-propyl alcohol, and i-propyl alcohol, Cellosolve system solvents, such as methoxy alcohol and ethoxy alcohol, methoxyethoxy ethanol, Carbitol system solvents, such as ETOKI ethoxy ethanol, ethyl acetate, butyl acetate, Ester solvents, such as a methoxy methyl propionate, an ethoxy ethyl propionate, and an ethyl lactate, Ketone system solvents, such as an acetone, a methyl isobutyl ketone, and a cyclohexanone, Cellosolve acetate system solvents, such as methoxy ethyl acetate, ethoxy ethyl acetate, and ethylcellosolve acetate, Carbitol acetate system solvents, such as methoxyethoxy ethyl acetate and ethoxy ethoxy ethyl acetate, Diethylether, an ethylene glycol wood ether, a diethylene-glycol wood ether, Ethers solvents, such as a tetrahydrofuran, N.N-dimethylformamide, Non-proton nature amide solvents, such as N and N-dimethylacetamide and N-methyl pyrrolidone, Organic solvents, such as saturated-hydrocarbon system solvents, such as unsaturated-hydrocarbon system solvents, such as lactone system solvents, such as gamma-butyrolactone, benzene, toluene, a xylene, and naphthalene, n-heptane, n-hexane, and n-octane, are mentioned. In these solvents, ester solvents, such as ethers solvents, such as carbitol acetate system solvents, such as cellosolve acetate system solvents, such as ethylcellosolve acetate, such as methoxy ethyl acetate, ethoxy ethyl acetate, and ethylcellosolve acetate, methoxyethoxy ethyl acetate, and ethoxy ethoxy ethyl acetate, an ethylene glycol wood ether, a diethylene-glycol wood ether, and propylene-glycol diethylether, a methoxy methyl propionate, an ethoxy ethyl propionate, and an ethyl lactate, are desirable.

[0023] In composition of the photosensitive coloring constituent of the above-mentioned this invention, the rate of the pigment occupied in this constituent is about 40 - 75 % of the weight, and is about 45 - 75 % of the weight preferably. The tinting strength of each pixel is inadequate in a pigment being less than about 40 % of the weight, and the display of a clear picture is difficult. On the other hand, if a pigment exceeds about 75 % of the weight, the light transmittance in each pixel will become inadequate. Since various optical property, such as tinting strength and a translucency, changes with the kind, particle size, the states of distribution, etc., a pigment determines the amount used according to the physical properties of the specific pigment chosen as R, G, B, and Bk. The decision criteria of the amount used are an amount from which the light transmittance of the pixel formed becomes about 80 - 90%. However, in Bk, a translucency is not required. The measurement conditions of the light transmittance of each pixel place a measurement sample between two polarizing plates, and ask for the brightness of the time when a polarization shaft is parallel, and the perpendicular time. In the R section, 610nm and the G section measured [the measurement wavelength of a beam of light] 540nm and the B section by 450nm, respectively. Furthermore, about Bk, it measured as an O.D. value by the microdensitometer. Furthermore, the thickness of a light-filter sample used about 1.5-micrometer thing.

[0024] Moreover, the amount of the polyfunctional (meta) acrylate monomer which constitutes a photosensitive coloring constituent is a rate which occupies about 20 - 60 % of the weight in coat formation material other than a pigment, and is a rate which occupies about 30 - 50 % of the weight preferably. The flexibility of the coloring resist film formed becomes inadequate various physical intensity, such as a bond strength of the pixel (coloring resist film) formed as a polyfunctional (meta) acrylate monomer is less than about 20 % of the weight, and thermal resistance, is insufficient, and], while the stability of a photosensitive coloring constituent will fall on the other hand, if a polyfunctional (meta) acrylate monomer exceeds about 60 % of the weight. Furthermore, in order to raise the dissolution property over a developer, it is required to be this rate. If it is not the amount of such a monomer, although pattern resolving is carried out, a monomer cure rate may become large and scum and a mustache may arise to the pattern circumference. Moreover, when the ratio of an organic polymer and a monomer was not optimized, either, the same phenomenon happened, when severe, the resist adhesion which comes from partial swelling and exfoliation arose, and checking exact pattern formation made many things clear as a result of examination.

[0025] Moreover, the amount of the organic polymer which constitutes a photosensitive coloring constituent is a rate which occupies about 5 - 80 % of the weight in coat formation material other than a pigment, and is a rate which occupies about 10 - 60 % of the weight preferably. While application aptitude [as opposed to / that the amount of an organic polymer is less than about 5 % of the weight / the substrate of a photosensitive coloring constituent] falls The development nature to the alkali developer of the formed coloring resist film is inadequate. If the bond strength of the pixel (coloring resist film) formed, flexibility, etc. are inadequate and an organic polymer, on the other hand, exceeds about 80 % of the weight It may become inadequate in fields, such as reduction of the degree of hardness of the coloring resist film by the increase in the film lapse rate after a postbake, and the increase in the amount of non-hardened materials inside an optical hardening resist film.

[0026] Moreover, the amount of the polymerization initiator which constitutes a photosensitive coloring constituent is a rate which occupies about 5 - 35 % of the weight in coat formation material other than a pigment, and is a rate which occupies about 10 - 30 % of the weight preferably. It becomes inadequate [the field of the thermal resistance of the coloring resist film formed, a degree of hardness, and other physical intensity], while the sensitivity of a photosensitive coloring constituent falls that the amount of a polymerization initiator is less than about 5 % of the weight, and on the other hand, if a polymerization initiator exceeds about 30 % of the weight, while the shelf life (stability) of a photosensitive coloring constituent falls, it may become inadequate in fields, such as the adhesive property of the coloring resist film formed, and flexibility.

[0027] In addition, although a pigment may be added from the beginning to the resist constituent which consists of the

become 1.0-micrometer ** by the spin coating method on the aforementioned glass substrate. Thickness was measured with the deck tuck equipment by the sensing-pin method. After the application, through the mask which performed prebaking for 3 minutes and gave the thin-line pattern continuously at 120 degrees C with CR dryer, light exposure was changed to 400 to 2000 mJ/cm², and each pattern was printed by the aligner.

[0035] Development used the automatic developer and performed post-rinsing in which the coloring resist film of the unexposed section was dissolved by alkali solution (it is KOH solution use, the 0.1 % of the weight solution of KOH concentration, and 24 degrees C of pH nine to 10 solution temperature). The formed pattern thin line was performed after the check, and the microscope performed the postbake for 60 minutes at 200 degrees C. The pattern thin line was developed as follows in each color. The pattern of the line and space 1.2 micrometers and whose Bk of 1.5 micrometers and B 1.2 micrometers and G are 2.5 micrometers for R was developed. Furthermore, it checked that the film lapse rate after a postbake was 10% or less.

[0036] Example 2 (a base polymer copolymerization ratio and acid-number change test)

It was made to change so that it may become the value the copolymerization ratio of base polymer indicated the P/V ratio to be to Table 2 like the example 1, and a development property, resolution, and sensitivity (UV light exposure required for film hardening) were evaluated. The result is shown in Table 3.

[0037]

| | No.1 | No.2 | No.3 | No.4 |
|---------------------|--------------|-----------|-------------|-------------|
| カーボンブラック (MA-8) | 0.55 部 | 0.55 部 | 0.55 部 | 0.55 部 |
| 分散剤 (Disperbyk 161) | 0.22 部 | 0.22 部 | 0.22 部 | 0.22 部 |
| ベースポリマー (P) | Bz : St : AA | 1 : 1 : 1 | 1 : 0.5 : 3 | 1 : 0.1 : 1 |
| | 含有量 | 0.26 部 | 0.26 部 | 0.26 部 |
| モノマー (M) (TMPTA) | 0.39 部 | 0.39 部 | 0.39 部 | 0.39 部 |
| 開始剤 (I) (I-369) | 0.13 部 | 0.13 部 | 0.13 部 | 0.13 部 |
| 溶剤 (ブチルセロソルブ) | 6.2 部 | 6.2 部 | 6.2 部 | 6.2 部 |
| P/V 比 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.55 |
| P/V/I 比 | 2 : 3 : 1 | 2 : 3 : 1 | 2 : 3 : 1 | 2 : 3 : 1 |

[Table 2] Table 2: Composition ratio of each sample

[0038]

[Table 3] Table 3: Physical properties of each sample, and evaluation

| サンプル No. | ベースポリ マーの感値 (mgKOH/g) | 感度 (mJ/cm ²) | 現像特性 | 解像度 (μm ライン アンドスパー ス解像) | 膜均質性 |
|-------------|-----------------------------|-----------------------------|-------|----------------------------------|---------|
| No.1 | 79.5 | 300 | 溶解型○ | 3 | 均質○ |
| No.2 | 164.8 | 600 | 剥離型× | 5 | 画線細り○ |
| No.3 | 59.9 | 800 | 剥離型× | 10 | スカム発生× |
| No.4 | 81.0 | 400 | 溶解剥状△ | 5 | 若干ヒゲあり× |

When reflected light observation of the pixel was carried out with an optical microscope with a polarizing filter after development and there was a white blush mark by visual field dispersion etc. about the homogeneity (surface dry area) of a coloring hardening film surface, the case where there were not x and surface dispersion observation was made into O.

[0039] Furthermore, negatives were developed based on these results by the 0.1 % of the weight solution (24 degrees C of pH nine to 10 solution temperature) of KOH concentration, and it asked for the dissolution rate of each resist as follows. the coloring dispersion-liquid (C. I. pigment Red177 is used) 125 section distributed according to [measurement of dissolution rate to alkali developer of photosensitive coloring constituent] example 1 -- an acrylic 3 system copolymer resin (copolymerization ratio: -- benzyl methacrylate: -- styrene: -- an acrylic acid -- the 1:1:1 8.3 section and a monomer (trimethylol-propane acrylate --) The Nippon Kayaku 6.7 section, the initiator (IRUGA cure 369, Ciba-Geigy Japan make) 4 section, and the solvent (butyl cellosolve) 17.1 section were added, and the paint shaker could be used, it mixed and distributed, and the photosensitive coloring constituent was produced. Furthermore, the photosensitive coloring constituent of composition No.3 in which composition No.4 and the exfoliated type property which show powder solubility are shown similarly was produced. Next, about 2g of produced photosensitive coloring constituents is dropped on the substrate (glass) which measured the weight beforehand, and it considers as about 1 micrometer of thickness by the spin coat method, and in order to remove a solvent, clean oven dryness was carried out at 70 degrees C. The weight was again measured after dryness and the amount of resists which has adhered on a substrate was calculated. These substrates were exposed after prebaking using the mask pattern for 3 - 4 minutes at 90 degrees C (300 mJ/cm²). 0.1% of the weight of the KOH alkali solution developer performed fixed time (for 30sec or 1 minute) development (developer temperature was made the same also in 23-25 degrees C and the following examples.). After the development end, the substrate was taken out promptly. The developer was sampled whenever it carried out fixed

number-of-sheets development of the resist board. It was made to dry well in ordinary temperature, and the substrate which ended rinsing removed moisture. The weight of the dried substrate was measured again, the amount of the resist which remains in the substrate was calculated, and the amount of resists further dissolved into the developer was computed.

[0040] The sampled developer was put into the quartz cell (1cm of optical path lengths), and measured absorption SUPEKUTOKURU with the spectrophotometer (Shimazu UV-3100PC). It asked for the relation between the absorbance of each sample for which it asked using the maximum absorption wavelength of 565nm, and the amount of resists eluted in the developer from the measured absorption spectrum (a result is shown in drawing 1). As for the thing of the composition in which the KOH alkali concentration in a developer is uniformly eluted at 0.1 % of the weight from this result by the 50 to 150mg dissolution rate, resolution and streak homogeneity were secured. [per for the inside of 1l., and 1 minute] Furthermore, when a development property was an exfoliated type, the dissolution rate brought a result to which only a resist hardening film takes a suspension state by about 40mg or less, when the worst. On the other hand, when a development property became [a dissolution rate] as quick as about 200mg or more also with a dissolved type, the difference of a hard spot and the unexposed section could not take at the time of development, but a result which takes the state where streak homogeneity is not securable was brought.

[0041] Furthermore, the place which observed the resolved interior of a resist pattern under the actual condition microscope, When there is no resistance over an alkali developer even if pattern resolving is made after exposure / development, a small wrinkling and a small crack occur in a resolving pattern side and osmosis of an alkali developer takes place from here quickly Causing resist peeling (exfoliation) from a glass-substrate side finally, seeing resist sensitivity, and making it fall in a top understood.

[0042] Example 3 (the dispersant selection test to a pigment and optimization of the amount of dispersants are included) The dispersant was chosen as a pigment using Mitsubishi diamond carbon MA-8. The kind of used dispersant is shown in the following table 5. Furthermore, the rate (D/P) of a variance ratio of these dispersants and a carbon pigment was set to 0.15. What was shown in Table 5 as a dispersion medium was used. The coloring sensitization constituent was pumped up at a rate of the same resist composition as an example 1 by this combination, and this liquid was distributed for 3 hours using the paint shaker. The mean particle diameter of the carbon pigment with which it distributed in the coloring sensitization constituent was 0.07-0.15 micrometers, respectively. Furthermore, the dispersion-liquid viscosity at this time became as it is shown in the following 6 table, respectively. The stability of dispersion liquid was able to be judged by aging of viscosity. Consequently, it is in Disperbyk170, EFKA-47EA, and the inclination for viscosity to rise about EFKA-46, and there was no preservation stability.

[0043] Moreover, the substrate adhesion about each above-mentioned liquid was stuck to the hardening film by the cutter etc., the line was stuck in the shape of [of 1mm angle] a grid, and it evaluated by performing the adhesion test by Scotch tape adhesion exfoliation about the 100 grids. The result was shown in Table 4. The number of the grid which remained in the substrate side as an error criterion, without exfoliating made O and 75 or more O, and made [85 or more pieces] less than [** and it] x or more for 60.

[0044] Although Disperbyk161 was chosen as optimal dispersant chemical species over this Bk pigment as a result of the above-mentioned examination, as shown in Table 4, it was not able to be said as what is fully satisfied in respect of the resist dissolution rate as a development property. Then, comparison sample No.7-No.9 for investigating the combined effect of Disperbyk161 independent one and the organic polymer in this invention were prepared. It considered as dispersion liquid combining the thing of the Bz:St:AA3 system copolymer (copolymerization ratio 1:1:1) which is the base polymer of the photosensitive coloring constituent which used Mitsubishi diamond carbon MA-8 as a pigment like ****, and was used with No.1 sample of Disperbyk161 and an example 2 as chemical species of a dispersant. The ratio of Disperbyk161 and a Bz:St:AA3 system copolymer was changed with 0.25:0.75, 0.5:0.5, and 0.75:0.25, and produced the dispersion liquid of No.7-No.9.

[0045] Each distributed application liquid was applied so that it might become 1.0-micrometer ** by the spin coating method on a glass substrate. After the application, through the mask which performed prebaking for 3 minutes and gave the thin-line pattern continuously at about 100 degrees C with CR dryer, light exposure was changed to 200 to 2000 mJ/cm², and the pattern was printed by the aligner, respectively.

[0046] Development was performed by rinsing, after carrying out the resist dissolution by KOH solution using an automatic developer. It carried out for 60 minutes at postbake 200 degree C after checking a development property, and the final pattern thin line was checked under the microscope. Consequently, in the case of the dispersion-liquid coloring sensitization constituent of No.7 which set the combined use rate of Disperbyk161 and a Bz:St:AA3 system copolymer to 0.25:0.75 as shown in Table 4, the uniform dissolved type was shown to the development conditions whose KOH alkali concentration in a developer is 0.1 % of the weight. Furthermore, this resist dissolution rate was 1l. of these developers, and about 100mg [per for 1 minute] elution volume. The pattern thin line did not have scum etc., and its edge configuration was also normal and it was resolved. Furthermore, it checked that the film lapse rate after a postbake was 10% or less.

[0047]

[Table 4] Table 4: Dispersant selection test to pigment, and optimization of amount of dispersants

| No. | 分散剤化学種 | 露光量 (mJ/cm ²) | 現像特性 | 解像度 (μm ラインアンドス ペース解像) | 基板密着性 |
|-------|-----------------------------|------------------------------|---------------|------------------------------|-------|
| No. 1 | Disperbyk161 | 400 | 溶解 (やや 粉状) | 3 | ◎ |
| No. 2 | Disperbyk164 | 1200 以上 | 膨潤剥離 | — | ×膜剥れ |
| No. 3 | Disperbyk170 | 1200 以上 | 膨潤剥離 | — | ×膜剥れ |
| No. 4 | EFKA - 400 | 800 | 溶解 (粉状) | 5 | ○ |
| No. 5 | EFKA - 46 | 1200 以上 | 剥離 | — | ×膜剥れ |
| No. 6 | EFKA - 47EA | 1200 以上 | 剥離 | — | ×膜剥れ |
| No. 7 | 161 : 3 系共重 合体 = 25 : 75 | 300 | 溶解 (均一) | 1 | ◎ |
| No. 8 | 161 : 3 系共重 合体 = 50 : 50 | 500 | 溶解 (粒状) | 5 | △ |
| No. 9 | 161 : 3 系共重 合体 = 75 : 25 | 800 | 膨潤剥離 | パターン解像せ ず | ×全面剥離 |

[0048]

| 分散剤 | メーカー | 内容 | 不揮発分 (有効成分) | アミン価 (mgKOH/g) | 比重 | 溶剤 |
|------------------------|------------|----------------------|----------------|-------------------|------|---------------------------|
| Disperbyk 161 | ビック ケミー | 高分子共 重合物 | 30 % | 11 | 1.01 | PGMEA/ 酢酸ブチル |
| Disperbyk 164 | ビック ケミー | 高分子共 重合物 | 60 % | 17 | 1.02 | 酢酸ブチル |
| EFKA Polymer 400 | エフカ | 高分子量 ポリアク リレート | 40 % | 41 | 0.95 | 酢酸ブチル/ sec-ブタノール |
| Disperbyk 170 | ビック ケミー | 高分子共 重合物 | 30 % | 11 | 1.02 | PGMEA/ 酢酸ブチル |
| EFKA 46 | エフカ | 高分子量 ポリウレ タン | 40 % | 15~20 | | 酢酸ブチル/ PGMEA/ ブタノール |
| EFKA 47EA | エフカ | 高分子量 ポリウレ タン | 35 % | 16~22 | | エチルアセトネー ト/IPA |

[Table 5] Table 5: Contents of dispersant used in Table 4

[0049]

| 分散剤 | 粘度 B 型粘度計 25 °C cps |
|------------------|------------------------|
| Disperbyk 161 | 4.04 |
| Disperbyk 164 | 182.0 |
| EFKA Polymer 400 | 5.92 |
| Disperbyk 170 | 303.5 |
| EFKA 46 | 3.45 |
| EFKA 47EA | 6.20 |

[Table 6] Table 6: Examination of dispersant

The above-mentioned viscosity is the result of measuring, after the paint shaker distributed D/P=0.15 (Pigment P):20% for 3 hours.

[0050] Example 4 (optimization of monomer chemical species)

Only the chemical species of a monomer were made to change, as shown in Table 7, having used sample No.1 of an example 2 as REF., and it inquired. Evaluation followed development nature, sensitivity, and substrate adhesion.

[Table 7] Table 7: Sample used for optimization of monomer chemical species

| カーボ ンブラ ック | 分散剤 | ベースポリ マー (P) | モノマー (M) | 開始剤 (I) | 溶剤 | P/V 比 | P/V/I 比 |
|------------------|---|---------------------------------------|---------------|---------------|---|----------|------------|
| MA-B 6.48部 | Disperbyk161 と Bz : St : AA との混合 (25/75) 2.588部 | Bz : St : AA (1 : 1 : 1) 1.788部 | TMPTA 5.7部 | 1-369 1.9部 | ブチルセロソ ルブ+3-メ トキシブチル アセテート 73.89部 | 0.55 | 2 : 3 : 1 |

The above-mentioned component was mixed, 3-methoxy-butyl-acetate solvent was added to it, the paint shaker, the bead mill, etc. distributed each, and it considered as coloring application liquid (in consideration of solubility with the monomer kind to add, it considered as the mixed-solvent system.).

[0051] The pigment-content powder particle diameter in the above-mentioned photosensitive coloring application liquid distributed so that it might be set to 1.0 micrometers or less by D50. The micro truck UPA grading-analysis meter by Nikkiso Co., Ltd.] Co., Ltd. performed the check of a particle diameter and particle size distribution. Application liquid was applied so that it might become 1.0-micrometer ** by the spin coating method on a glass substrate. Thickness was measured with the deck tuck equipment by the sensing-pin formula method. After the application, through the mask which performed prebaking for 3 minutes and gave the thin-line pattern continuously at about 100 degrees C with CR dryer, light exposure was changed to 70 to 1000 mJ/cm², and the pattern was printed by the aligner, respectively. Development was rinsed after dissolving a resist using automatic resolving equipment by the 0.1 % of the weight solution (developer temperature of 23-25 degrees C) of KOH concentration.

[0052] As shown in Table 8, when a monomer kind was TMPTA, the development property showed the uniform dissolved type. Furthermore, this resist dissolution rate was 1l. of developers, and elution of 100mg per for 1 minute on these developer conditions. The pattern thin line was performed after the check and the microscope performed the postbake for 60 minutes at 200 degrees C. The pattern thin line did not have scum etc., and its edge configuration was also normal and it was resolved as follows in each color. As for red, the pattern of the line and space 1.2 micrometers (sensitivity about 100 mJ/cm²) and whose black of 1.5 micrometers (sensitivity about 100 mJ/cm²) and blue 1.0 micrometers (sensitivity about 80 mJ/cm²) and green are below 2.5 micrometers (sensitivity about 300 mJ/cm²) was resolved by composition similarly [a TMPTA system]. Furthermore, it checked that the film lapse rate after a postbake was 10% or less.

[0053]

| No. | モノマー種 | 現像特性 | 感度 (mJ/cm ²) | 基板密着性 |
|------|--------|------------|-----------------------------|-------|
| No.1 | TMPTA | 溶解型 (均一) | 300 | ◎ |
| No.2 | THE330 | 荒い粒状溶解 | 500 | ○ |
| No.3 | DPHA | 荒い粒状溶解 | 700 | △ |
| No.4 | PTEA | 荒い粒状溶解 | 500 | ○ |
| No.5 | GPO303 | 溶解型 (異臭あり) | 500 | ○ |

[Table 8] Table 8: Monomer composition and result

TMPTA: Trimethylolpropane triacrylate THE330:kaya RADD0 THE-330 (3 organic-functions acrylate monomer, Nippon Kayaku make)

a DPHA:dipentaerythritol (PENTA -- and) hexa -- acrylate PTEA:pentaerythritol thoria chestnut rate GPO303:kaya RADD0 GPO-303 (3 organic-functions acrylate monomer, Nippon Kayaku make)

[0054] Example 5 (optimization study of initiator chemical species)

Only the chemical species of a photopolymerization initiator were changed and examined, having used sample No.1 of an example 2 as REF. Especially evaluation thought sensitivity as important and was performed also about development nature, sensitivity, and substrate adhesion. The result was shown in Table 9.

[0055]

| No. | 開始剤化学種 | 感度 (mJ/cm ²) | 現像特性 | 基膜密着性 |
|-------|-----------------------|-----------------------------|---------|-------|
| No.1 | イルガキュア (I-) 907 | 800 | 表面硬化のみ | ×残膜なし |
| No.2 | I-369 | 300 | 溶解 (均質) | ◎ |
| No.3 | I-187 | 800 | 表面硬化のみ | ×膜剥離 |
| No.4 | Triazine (TAZ) - 110 | 400 | 溶解 (均質) | ○ |
| No.5 | TAZ-101 | 1800 | 表面硬化のみ | ×残膜なし |
| No.6 | TAZ-104 | 600 | 溶解 (粉状) | ○ |
| No.7 | DETX-S | 1200 | 溶解 (粉状) | △ |
| No.8 | DETX-S + DMBI | 400 | 溶解 (粉状) | ○ |
| No.9 | DETX-S + EPA | 400 | 溶解 (粉状) | ○ |
| No.10 | I-369 + DETX-S + DMBI | 400 | 溶解 (粉状) | ◎ |
| No.11 | I-369 + DETX-S + EPA | 400 | 溶解 (粉状) | ◎ |
| No.12 | I-369 + TAZ-S | 250 | 溶解 (均一) | ◎ |
| No.13 | I-208 | 1800以上 | 溶解 (粉状) | ×膜剥離 |
| No.14 | I-369 + I-208 | 1200 | 溶解 (粉状) | △ |
| No.15 | I-651 | 1600以上 | 表面硬化のみ | ×残膜なし |
| No.16 | I-907 + DETX-S | 700 | 溶解 (粉状) | ×膜剥離 |
| No.17 | ルシリン | 800 | 溶解 (粉状) | △ |

[Table 9] Table 9: Kind of initiator chemical species, and result

[0056] When an initiator kind was I-369 system, the good property which maintained balance in a development property, sensitivity, and substrate adhesion was shown. The development property was a uniform dissolved type. Furthermore, the resist dissolution rates in this system were 11. of developers, and elution of 90mg per for 1 minute on these developer conditions. The microscope performed the pattern thin line for 60 minutes at postbake 200 degree C after the check. The pattern thin line did not have scum etc., and its edge configuration was also normal and it was resolved as follows in each color. Similarly [I-369 system], by composition, as for 1.1 micrometers (110mg of resist dissolution rates, sensitivity about 70 mJ/cm²), and green, 1.2 micrometers (120mg of resist dissolution rates, sensitivity about 100 mJ/cm²) were resolved below by 1.1 micrometers (100mg of resist dissolution rates, sensitivity about 100 mJ/cm²), and, as for red, the pattern of a line and a space was resolved, as for blue. Furthermore, it checked that the film lapse rate after a postbake was 10% or less. In the system in Bk, although shading nature is high and sensitivity fell absolutely, the sensitivity improvement was aimed at by compound use of an initiator. In use independently, the result of the order of IRUGA cure 369>TAZ104 >=TAZ110> Lucy Lynne >DETX-S (sensitivity smallness) was shown.

[0057] On the other hand, when the IRUGA cure 369 and DETX-S were used by the concentration between 4:1-8:1 in the system of this invention about two or more sorts of initiator combined use, it was checked that sensitivity is the highest. Similarly, by composition, as for 1.2 micrometers (110mg of resist dissolution rates, sensitivity about 65 mJ/cm²), and green, 1.5 micrometers (120mg of resist dissolution rates, sensitivity about 100 mJ/cm²) were resolved by 1.2 micrometers (90mg of resist dissolution rates, sensitivity about 100 mJ/cm²), and, as for red, the pattern of a line and a space was resolved, as for blue. Furthermore, it checked that the film lapse rate after a postbake was 10% or less. Moreover, it turns out that DETX-S has a photopolymerization facilitatory effect by addition of amines.

[0058] Example 6 (optimization study of the coloring matter sensitization chemical species for the improvement in sensitivity) Without checking a development property, having used sample No.2 of an example 5 as REF. (I-369 system initiator), in order to aim at improvement in resist sensitivity, the system (based on coloring matter sensitization) which added coloring matter further examined. Only the chemical species of the added coloring matter were made to change, and it inquired. Evaluation thought sensitivity improvement as important and what gelled by the interaction with a photosensitive constituent, or checked the development property clearly removed. The addition of coloring matter was made into the 1/100 section of the amount of the initiator used.

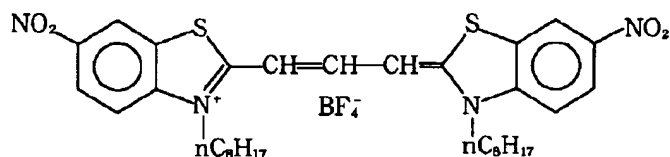
[0059]

[Table 10] Table 10: Kind of coloring matter sensitization chemical species, and result

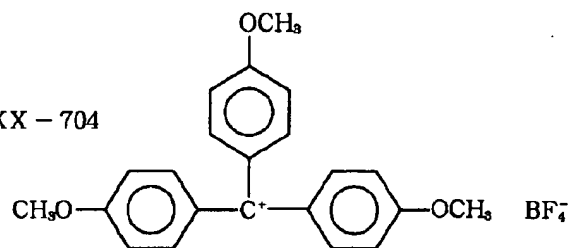
| No. | 色素名 | 感度 (mJ/cm^2) | 解像度 (μm) | 現像特性 | 基板密着性 |
|------|---------|-----------------------------------|--------------------------|---------------|-------|
| REF. | | 300 | 3 | 溶解 (均一) | ◎ |
| No.1 | NK-3020 | 500 | 3 | 溶解 (粒状) | ◎ |
| No.2 | NKX-704 | 800 | 5 | 溶解 (粒状) ×泳ぎあり | |
| No.3 | NKX-697 | 800 | 5 | 溶解 (粒状) | △ |
| No.4 | NKX-698 | 1200 | 7 | 溶解 (粒状) | △ |
| No.5 | NKX-695 | 1200 | 7 | 溶解 (粒状) ×泳ぎあり | |
| No.6 | エリスロシン | 300 | 0.75~1 | 溶解 (均一) | ◎ |
| No.7 | メチレンブルー | 300 | 2 | 溶解 (均一) | ○ |

[0060]

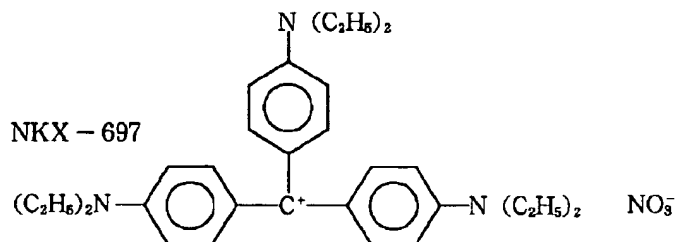
NK-3020



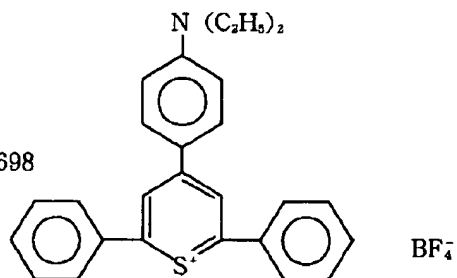
NKX-704



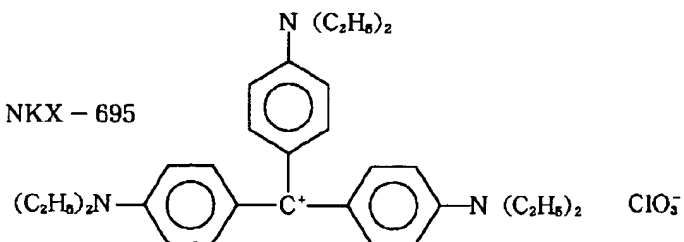
NKX-697



NKX-698



NKX-695



[0061] By this result, the effect was shown in the high coloring matter of photoreduction nature. From this, photoreduction nature coloring matter other than erythrosine and a methylene blue is also used by this invention. Furthermore, addition of coloring

matter (sensitization) was understood that an effect is large to sensitivity and substrate adhesion. However, the addition of coloring matter caused a sensitivity fall and swimming of a resolution pattern, when it was made into the 10/100 or more sections of the amount of the initiator used.

[0062] Example 7 (examination of the radical active species for the effect of a chain transfer agent, and the improvement in sensitivity)

Without checking a development property, having used sample No.2 of an example 5 as REF. (I-369 system initiator), in order to aim at improvement in resist sensitivity, the system which added the chain transfer agent further examined. Only the chemical species of the added chain transfer agent were made to change, and it inquired. Evaluation thought a development property and sensitivity improvement as important. In addition, the addition of a chain transfer agent was made into the 3/100 section of the amount of the initiator used.

| No. | 連鎖移動剤種 | 現像特性 | 感度 (mJ/cm ²) | 解像度 (μm) | 基板密着性 |
|------|--------|---------|-----------------------------|-------------|-------|
| No.1 | ① | 溶解 (粒状) | 400 | 3 | ○ |
| No.2 | ② | 溶解 (粒状) | 500 | 5 | △ |
| No.3 | ③ | 溶解 (粒状) | 1200 以上 | 5 | △ |
| No.4 | ④ | 膨潤剥離 | 700 | 10 | × |
| No.5 | ⑤ | 膨潤剥離 | 700 | 5 | × |
| No.6 | ⑥ | 膨潤剥離 | 1200 以上 | 10 | × |
| No.7 | ⑦ | 溶解 (粒状) | 500 | 5 | △ |
| No.8 | ⑧ | 溶解 (均一) | 200 | 3 | ◎ |

[Table 11] Table 11: Kind of chain transfer agent, and result

Notes No. About 4, 5, and 6, since the solubility of a chain transfer agent was low, the effect has not been checked.

[0063] **:2-mercapto benzimidazole **:2-mercaptobenzothiazole **:2-mercapto-1-methyl imidazole **:2-mercapto pyrimidine **:5-methyl - 1, 3, 4-thiadiazole-2-thiol **:6-methyl-2-uracil **:thio cyanuric-acid **:3-mercapto-4-methyl - 1, 2, 4-triazole

[0064] From the above result, addition of a chain transfer agent does not change a development property extremely. Furthermore, it turns out to sensitivity and substrate adhesion that an effect is large by the chemical species of No.8. However, the addition of a chain transfer agent caused the sensitivity fall, when it was made into the 15/100 or more sections of the amount of the initiator used. When the amount of chain transfer agents exists so much from these things, it turns out rather that it acts in the direction which stops or checks photopolymerization of a photosensitive constituent rather than it acts on radical activity. Furthermore, the film degree of hardness after a postbake (CR oven 190degree C, 1-hour dryness) was seemingly measured to No.4 which do not change the effect of the chemical species to sensitivity and substrate adhesion. When sample No.8 were made into REF., existence of No.4 is 3H degree of hardness by the pencil hardness-test method, and, on the other hand, when REF. was 2H degree of hardness showed having big influence in the radical polymerization cure rate by sufficient heating value.

[0065]

[Effect of the Invention] According to this invention, ** is possible for applying the FOTORISO method and manufacturing a light filter, and it can acquire the still more nearly high-definition liquid crystal color display object of high endurance.

Furthermore, the photosensitive coloring constituent of this invention is a photosensitive coloring constituent by which a dissolution rate is large and pattern formation is carried out with a dissolution development type also to 0.1% or less of low concentration alkali aqueous developer.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing showing the relation between the absorbance of each sample for which it asked using the maximum absorption wavelength of 565nm, and the amount of resists eluted in the developer.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-166708

(43) 公開日 平成9年(1997)6月24日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|------------------------------|-------|--------|----------------|--------|
| G 0 2 B 5/20 | 1 0 1 | | G 0 2 B 5/20 | 1 0 1 |
| C 0 9 D 4/06 | P D S | | C 0 9 D 4/06 | P D S |
| G 0 2 F 1/1335 | 5 0 5 | | G 0 2 F 1/1335 | 5 0 5 |
| G 0 3 F 7/004 | 5 0 5 | | G 0 3 F 7/004 | 5 0 5 |
| 7/027 | 5 0 2 | | 7/027 | 5 0 2 |
| 審査請求 未請求 請求項の数8 F D (全 16 頁) | | | | |

(21) 出願番号 特願平8-287405

(22) 出願日 平成8年(1996)10月9日

(31) 優先権主張番号 特願平7-286328

(32) 優先日 平7(1995)10月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 日口 洋一

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 新尾 栄樹

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 森 宏之

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

(54) 【発明の名称】 感光性着色組成物及びカラーフィルター

(57) 【要約】

【課題】 高信頼性、高感度、高精度で、アルカリ水系現像剤に対して高い溶解度を有する感光性着色組成物、及びカラーフィルターを提供すること

【解決手段】 感光性樹脂と顔料とからなり、該感光性樹脂が露光パターンニング可能で、且つその現像液に対する平均溶解速度が、20～200mg/アルカリ濃度0.1重量%現像液1リットル/1minであることを特徴とするカラーフィルター用感光性着色組成物及びカラーフィルター。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 感光性樹脂と顔料とからなり、該感光性樹脂が露光パターンニング可能で、且つその現像液に対する平均溶解速度が、20～200mg/アルカリ濃度0.1重量%現像液1リットル/1minであることを特徴とするカラーフィルター用感光性着色組成物。

【請求項2】 感光性樹脂が、少なくとも1種の3官能以上の多官能(メタ)アクリレートモノマーと、有機重合体と、分光吸収スペクトルで300nmから400nmに最大吸収波長を有する少なくとも1種の光重合開始剤とを含有する請求項1に記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

【請求項3】 有機重合体が、(メタ)アクリル酸、スチレン及びベンジル(メタ)アクリレートの3系共重合体である請求項2に記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

【請求項4】 有機重合体の共重合比が、全体を100モルとした場合、(メタ)アクリル酸20～40モル、スチレン25～45モル、及びベンジル(メタ)アクリレート10～50モルである請求項3に記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

【請求項5】 有機重合体の分子量が、1万～7万である請求項2に記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

【請求項6】 有機重合体の酸価が、20～250mg KOH/樹脂gである請求項2に記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

【請求項7】 顔料が、分散剤及び/又は請求項2に記載の有機重合体で被覆されたものである請求項1に記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

【請求項8】 透明基板上に、赤、緑及び青の画素とブラックマトリックスとを設け、更に表面に透明電極層を設けたカラーフィルターであって、前記画素及び/又はブラックマトリックスが請求項1～7に記載の感光性着色組成物から形成されていることを特徴とするカラーフィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子ディスプレイ並びにカラー表示用イメージセンサー等の分野で使用するカラーフィルターの製造に使用する感光性着色組成物及びカラーフィルターに関し、特に液晶ディスプレイ並びにCCD等のイメージセンサー用途に最適であるカラーフィルター及びその製造に使用する感光性着色組成物の提供を目的とする。

【0002】

【従来の技術】従来、液晶駆動のディスプレイにおいて、特にカラー表示をするためには、液晶セル構成中のカラーフィルターが最も重要な部材であることは云々までもない。その構成は、TFT、STN、TNタイプと

によって若干異なるが、ガラス表面上に(1)遮光用のブラック部、(2)カラー表示用のRed(R)、Green(G)及びBlue(B)のマトリックス、

(3)カラーマトリックスを保持する透明な膜、更に液晶を駆動するための透明電極膜の4つの部材層からなっている。これらの層のうちのカラーマトリックス層を形成するために種々の方法が考案されている。現状では、染色法、顔料分散法、印刷法及び電着法と大きく分けて4種の方法が実用化されている。但し各々の方式において品質性能及び低コスト化に対してそれぞれ固有の問題があり、その問題解決が検討されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】例えば、染色法によるカラーフィルターは、撮像管用途を主流に実用化されている。この方法では、ガラス基板上に、可染性感光膜を形成し、フォトマスクを介してパターン露光し、これを現像することによって被染色パターンを形成する。これを3原色の1色目に染色する。その後、防染処理を行って、2色目の工程に入り、可染性感光膜の形成からの手順を繰り返し、2色目と3色目の画素パターンを形成する。次に画素部の保護と平坦化のために、表面に透明トップコート層を設置し、その上に透明電極用のITO膜を成膜する。このように染色法ではカラーフィルターの形成プロセスが非常に長い。

【0004】更には可染性感光膜は、ゼラチン、カゼイン等の天然高分子材料に重クロム酸塩で感光性を付与したものであるが、感光性材料が染料による染色性を有する材料に限定されてくことや、染料自身の耐光性及び耐熱性においても問題が生じる。又、印刷法による製造においては、熱硬化性樹脂又は紫外線硬化性樹脂に顔料を分散したインクを用いて各画素を印刷して作製するが、高精度のパターン形成が困難であるとともに、印刷時の機械的振動等を除外しきれないために形成されるカラーフィルターの表面平滑性において問題が生じる。

【0005】更に、電着法においては、ガラス基板上にITO膜を形成し、これをパターンニングする。カルボキシル基を導入した透明で安定なポリマーに顔料を分散して水に溶かすとポリマーはカルボキシル基のためにマイナスに帯電しており、顔料を含有したポリマーがパターンニングしたITO膜に付着する。これをR、G、Bの3色分繰り返し、更にBkによりブラックマトリックスを形成する。先にポリマーが付着したITO膜はポリマーによって絶縁化されるので、他の色との混色は起こらない。しかしながら、この方法によるカラーフィルターは、パターン精度や膜厚制御では優れているが、ITO成膜工程が別に2回必要となることと、画素パターンに自由度が低いという問題が生じる。

【0006】上述の如く、従来技術によりカラーフィルターを作製する場合、用いる材料によって製造工程並びに加工工程数が大きく異なってくる。その意味では染色

法よりは顔料分散法による感光性着色組成物を用いた方が有利となる。従来顔料を用いたカラーフィルター形成用材料は大きく2つに分類される。その1つは顔料をアクリル樹脂等の被膜形成材料中に分散剤等により分散して基板上に塗布及び乾燥して着色層を形成した後、その上にポジ型レジスト（感光性樹脂）を塗布及び乾燥し、マスクを用いて露光後、現像してレジストのパターンを形成する。レジストが除去された部分の着色層をエッチングにより除去して、着色層とレジスト層とからなるパターンを形成し、その後不要となった着色層上のレジストを剥離して着色パターンを完成させる方法である。

【0007】その2は、顔料とそのベヒクルとからなる着色組成物に、光重合性モノマーと光重合開始剤又は感光剤を添加して感光性着色組成物とし、これを基板上に塗布、乾燥、露光及び現像を行い、着色パターンを形成する方法である。この場合の感光剤としては、ビスアジド化合物、ジアゾ化合物等があり、又、光重合開始剤としては、アセトフェノン、ベンジルジメチルケタール等が使用されているが、着色組成物中に顔料が含まれているために、露光しても紫外線が顔料に吸収されるので、感光性着色組成物が低感度である。従って、完全硬化までにはかなりの光エネルギー並びに光照射時間を要するという問題がある。

【0008】上述の如く、感光性着色組成物を使用してカラーフィルターを作製するには、製造及び加工における工程の長短並びに収率が大きな問題点となる。レジストの設計並びに合成においても、上述より明かなように、顔料型は樹脂を選ばないので染料型よりも顔料型レジストを用いた方が有利である。但し、この場合、露光後の現像工程におけるアルカリ現像液に対するレジストの溶解性が重要な問題となる。即ち、人体への影響も考慮すると有機溶剤による現像よりは、低濃度アルカリ水系現像剤による現像が望ましく、そのためにはこの水系現像剤に十分な溶解性を示すレジスト設計が必要である。更には、カラーフィルター製造ラインにおいて、現像工程時において現像及び剥離された不要のレジスト膜が製品に対して再付着すると、その再付着がその後の連続した加工工程においてカラーフィルター欠損や欠陥製品の原因となってくる。又、現像において剥離されたレジストが現像タンク内で沈澱したり付着したりして、タンク内に蓄積された場合には、タンク内の洗浄並びに整備が頻繁に必要となり、その洗浄や整備に手間が多くなってしまい、生産性において大きな問題となる。

【0009】以上の理由により、顔料分散型レジスト組成物は、その構成材料においてアルカリ水系現像剤に対して均一に、しかもパターン細りがなく、正確に現像されることが必要である。更に顔料分散型レジスト側に問われてくる問題点としては、製造ラインで使用される露光光源波長にレジスト側の硬化感度波長が一致してることが必要である。即ち、光硬化の効率の面からも、よ

り長波長の光で顔料分散型レジスト膜の内部まで硬化させることが必要となる。従って本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、高信頼性、高感度、高精度で、アルカリ水系現像剤に対して高い溶解度を有する感光性着色組成物、及びカラーフィルターを提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、上述の課題を解決するものであって、先ず、レジストの型に対する選択として顔料分散型レジストを採用した。即ち、染色法の欠点は、耐薬品性、耐熱性、耐光性に劣る点にあるが、これらは主に着色に使用する染料の問題である。そこで、本発明においては、着色剤として染料に代えて顔料を使用した。次に、顔料を含む感光性着色組成物である着色レジストのアルカリ水系現像液に対する平均溶解速度が、20～200mg/アルカリ濃度0.1重量%現像液1リットル/1minになるようにレジストを設計した。上記の着色レジストの溶解速度とは、着色レジスト組成物を用いてガラス基板上に面積100mm×100mm及び厚み1.0μmの塗膜を形成し、該塗膜を室温（25℃）で15分間乾燥後、クリーンオープン中で90℃で3分間プリバークしたものを、温度23～25℃のアルカリ濃度0.1重量%の現像液1リットルに1分間浸漬したときに、塗膜から現像液中に溶出した着色レジスト成分の重量をいう。

【0011】本発明で規定する溶解速度は、現像工程との関連を鋭意検討した結果求めた値であって、これを満足し得るレジストの組成として好ましいものは、少なくとも1種の3官能以上の多官能（メタ）アクリレートモノマーと、有機重合体と、分光吸収スペクトルで300nmから400nmに最大吸収波長を有する少なくとも1種の光重合開始剤とを含有するレジスト材である。尚、本発明においていうアルカリ水系現像液とは、現像を水系で行うため、狭義には現像時にOH⁻を放出する現像液である。このアルカリ水系現像液のpHは、最適には7.5～12までの領域であり、使用するアルカリ成分は、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、更に有機アンモニウム系化合物、例えば、水酸化テトラエチルアンモニウム、その他、硫化物、酸化物或いは弱酸の陰イオン（例えば、F⁻、CN⁻等）等により加水分解されたものが挙げられる。又、このpH領域の緩衝溶液を調製してアルカリ水系現像液として使用してもよい。

【0012】以上より、本発明によれば、レジストによるカラーフィルター作製工程において、特定の感光性着色組成物を用いることによって、フォトファブリケーション法を応用することが可能となり、高精度で且つ表面平滑性が良好な複数のパターンを容易に同じ状態で得ることができ、顔料を使用することからも耐熱性及び耐環境性の良好なカラーフィルターを得ることができる。

【0013】

【発明の実施の形態】次に好ましい発明の実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。本発明の感光性着色組成物は、レジストと顔料とからなり、該レジストが、露光パターンニング可能で、且つその現像液に対する平均溶解速度が、20～200mg/アルカリ濃度0.1重量%現像液1リットル/1minであることを特徴としている。上記レジストは、多官能(メタ)アクリレートモノマーと、有機重合体と、分光吸収スペクトルで300nmから400nmに最大吸収波長を有する少なくとも1種の光重合開始剤とを含有することが好ましい。

【0014】上記顔料としては、従来のカラーフィルターの製造に使用されている公知の顔料はいずれも使用することができる。具体的には、例えば、有機顔料としては、フタロシアニン系、アゾ系、縮合アゾ系、アンストラキノ系、ペリノン・ペリレン系、インジゴ・チオインジゴ系、イソインドリノン系、アゾメチン系、アゾメチンアゾ系、ジオキサジン系、キナクリドン系、アニリンブラック系、トリフェニルメタン系及びカーボンブラック等が挙げられる。これらの中で特に好ましい顔料としては、赤色(Red)としてC. I. No. 9、C. I. No. 97、C. I. No. 122、C. I. No. 123、C. I. No. 149、C. I. No. 168、C. I. No. 177、C. I. No. 180、C. I. No. 192、C. I. No. 215等が、緑色(Green)としては、C. I. No. 7、C. I. No. 36等が、青色(Blue)としてはC. I. No. 15、C. I. No. 22、C. I. No. 60、C. I. No. 64等が挙げられる。

【0015】更に顔料を単独ではなく、複数種類組み合わせさせて分光補正を行う場合には、以下のようなカラーインデックスでピグメントに分類されている顔料、例えば、C. I. ピグメントイエロー24、C. I. ピグメントイエロー31、C. I. ピグメントイエロー53、C. I. ピグメントイエロー83、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントレッド105、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド176、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントバイオレット14、C. I. ピグメントバイオレット29、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15:3、C. I. ピグメントブルー22、C. I. ピグメントブルー28、C. I. ピグメントグリーン15、C. I. ピグメントグリーン25、C. I. ピグメントグリーン36、C. I. ピグメントブラウン28、C. I. ピグメントブラック1、C. I. ピグメントブラック7等が挙げられる。更に本発明において、これらの顔料は乾燥した微粉末状の他、水性過剰ケキ或いは水性懸濁液の状態でも使用することができる。尚、使用する顔料は、後述の分散剤及び

又は有機重合体によって予め分散処理しておくことが好ましい。

【0016】本発明の感光性着色組成物は、更に必要に応じて顔料の分散剤を含有することができる。顔料の分散剤としては広範囲のものから適宜選択して使用することができる。例えば、界面活性剤、顔料の中間体、染料の中間体、ソルスバース等が使用される。顔料分散の際の分散剤の使用量は、顔料100重量部当たり1～10重量部である。但しこの分散剤は、着色感光性樹脂組成物に使用する顔料の凝集を防ぎ且つ顔料を均一に分散させる作用がなければならない。従って分散剤自体も、製造するカラーフィルターの諸物性を阻害するようなことがあってはならず、更には耐熱性及び黄変性も考慮して選択する必要がある。更に本発明では、顔料を処理するために、分散剤と併用する有機重合体の量は、顔料100重量部当たり約0～40重量部、好ましくは5～30重量部の範囲が好ましい。

【0017】本発明で使用する有機重合体は、画素を形成する着色レジスト被膜のアルカリ現像液に対する現像性、被膜形成材、感光性着色組成物の粘度調整剤及び顔料の分散安定剤として作用する。具体的には、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、(メタ)アクリロイル基を有する感光性モノマー及びオリゴマーが挙げられる。更には、ポリ(メタ)アクリル酸エステル又はその部分加水分解物、ポリ酢酸ビニル又はその部分酸化物、ポリビニルフェノール、フェノールノボラック、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、ポリクロロブレン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリビニルピロリドン、スチレンと無水マレイン酸の共重合体又はそのハーフエステル、更に(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル等の共重合可能なモノマーから選ばれた、ガラス転移点が35℃以上である共重合体等が挙げられる。

【0018】これらの中で特に好ましい重合体は、(メタ)アクリル酸、スチレン及びベンジル(メタ)アクリレートとの3系共重合体である。これらの共重合体の共重合比は任意であるが、好ましい範囲は全体を100モルとした場合、(メタ)アクリル酸約20～40モル、スチレン約25～45モル、及びベンジル(メタ)アクリレート約10～50モルの共重合体である。該共重合体は、前述の分散剤とともに感光性着色組成物中の顔料の安定化を図る目的をも有し、その分子量は約1万～7万が好ましい。又、適度なアルカリ現像液耐性を付与するためには、その酸価が約20～250mg KOH/樹脂gの範囲であることが好ましく、更に好ましくは100～170mg KOH/樹脂gの範囲である。このことは共重合比率並びに酸価のバランスが悪いと露光・現像後においてパターン解像はされるが、アルカリ現像液に対

する耐性がなく、現像パターン面に小さな皺やクラックが発生し、ここからアルカリ現像液の浸透が急速に起こることによって、最終的にはガラス基板面からレジスト剥れ（剥離）を引き起こすことが鋭意検討の結果判明した。

【0019】本発明で使用する多官能（メタ）アクリレートモノマーは、本発明の感光性着色組成物の主剤をなすものであり、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、ジグリセリントetra（メタ）アクリレート、テトラトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられ、これらの成分は単独又は混合物として使用される。

【0020】これらの多官能（メタ）アクリレートモノマーは、少なくとも1種の3官能以上のモノマーを含むことが好ましく、その含有量は多官能（メタ）アクリレートモノマー中において約30～95重量%を占める割合である。又、これらの多官能（メタ）アクリレートモノマーには、反応性希釈剤としてメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、スチレン、メチルスチレン、N-ビニルピロリドン等の単官能性モノマーを添加することができる。

【0021】本発明において使用する分光吸収スペクトルで300nmから400nmに最大吸収波長を有する光重合開始剤としては、例えば、紫外線のエネルギーによりフリーラジカルを発生する化合物であって、ベンゾイン、ベンゾフェノン、アセトフェノン等のベンゾフェノン誘導体、又はそれらのエステル等の誘導体、チオキサントン並びにチオキサントン誘導体、ハロゲン含有化合物としてクロロスルホニル及びクロロメチル多核芳香族化合物、クロロメチル複素環式化合物、クロロメチルベンゾフェノン類、フルオレノン類、ハロアルカン類、光還元性色素と還元剤とのレドックスカップル類、有機硫黄化合物、過酸化物質等があり、これらの一種又は二種以上の組合せによっても使用できる。光重合開始剤の具体例としては、2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-エチル（4-（メチルチオ）フェニル）-2-モルホリノ-1-プロパン、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾフェ

ノン、ミヒラーケトン、4, 4-ジエチルアミノベンゾフェノン、クロロメチルベンゾフェノン、9, 10-アンスラキノン、2-メチル-9, 10-アンスラキノン、クロロスルホニルアンスラキノン、クロロメチルアンスラキノン、9, 10-フェナンスレンキノン、キサントン、クロロキサントン、チオキサントン、クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、クロロスルホニルキサントン、クロロメチルベンジチアゾール等が挙げられる。

【0022】本発明で用いられる溶剤としては、具体的には、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール等のアルコール系溶剤、メトキシアルコール、エトキシアルコール等のセロソルブ系溶剤、メトキシエトキシエタノール、エトキシエトキシエタノール等のカルビトール系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチル等のエステル系溶剤、アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブアセテート系溶剤、メトキシエトキシエチルアセテート、エトキシエトキシエチルアセテート等のカルビトールアセテート系溶剤、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の非アロトン性アミド溶剤、γ-ブチロラクトン等のラクトン系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン等の不飽和炭化水素系溶剤、n-ヘプタン、n-ヘキサン、n-オクタン等の飽和炭化水素系溶剤等の有機溶媒が挙げられる。これらの溶媒の中では、メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、エチルセロソルブアセテート等のエチルセロソルブアセテート等のセロソルブアセテート系溶剤、メトキシエトキシエチルアセテート、エトキシエトキシエチルアセテート等のカルビトールアセテート系溶剤、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系溶剤、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチル等のエステル系溶剤が好ましい。

【0023】上記本発明の感光性着色組成物の組成において、該組成物中に占める顔料の割合は、約40～75重量%であり、好ましくは約45～75重量%である。顔料が、約40重量%未満であると、各画素の着色力が不十分であり、鮮明な画像の表示が困難である。一方、顔料が約75重量%を越えると、各画素における光透過率が不十分となる。顔料はその種類、粒径、分散の状態等によって着色力、透光性等の各種光学的性質が変化する

るので、R、G、B及びBkとして選択した特定の顔料の物性に従って使用量を決定する。使用量の決定基準は形成される画素の光透過率が約80～90%となる量である。但しBkの場合には透光性は要求されない。各画素の光透過率の測定条件は、2枚の偏光板の間に測定試料を置き、偏光軸が平行なときと、垂直なときとの輝度を求める。光線の測定波長はR部は610nm、G部は540nm、B部は450nmでそれぞれ測定した。更にBkに関しては、マイクロデンストメータによってO. D. 値として測定した。更にカラーフィルター試料の膜厚は約1.5μmのものを使用した。

【0024】又、感光性着色組成物を構成する多官能(メタ)アクリレートモノマーの量は、顔料以外の被膜形成材料中において約20～60重量%を占める割合であり、好ましくは約30～50重量%を占める割合である。多官能(メタ)アクリレートモノマーが、約20重量%未満であると、形成される画素(着色レジスト膜)の接着強度、耐熱性等の各種物理的強度が不十分であり、一方、多官能(メタ)アクリレートモノマーが約60重量%を越えると、感光性着色組成物の安定性が低下するとともに、形成される着色レジスト膜の可撓性が不十分となる。更に現像液に対する溶解特性を向上させるためにもこの割合であることが必要である。この様なモノマーの量でないと、パターン解像はされるが、モノマー硬化速度が大きくなりパターン周囲に対してスカムや髭が生じる場合がある。又、有機重合体とモノマーとの比率も最適化されないと同様な現象が起こり、ひどい場合には部分的な膨潤・剥離からくるレジスト付着が生じ、正確なパターン形成を阻害することが種々検討の結果判明した。

【0025】又、感光性着色組成物を構成する有機重合体の量は、顔料以外の被膜形成材料中において約5～80重量%を占める割合であり、好ましくは約10～60重量%を占める割合である。有機重合体の量が約5重量%未満であると、感光性着色組成物の基板に対する塗布適性が低下するとともに、形成された着色レジスト膜のアルカリ現像剤に対する現像性が不十分で、形成される画素(着色レジスト膜)の接着強度、可撓性等が不十分であり、一方、有機重合体が約80重量%を越えると、ポストバーク後の膜減率の増加、光硬化レジスト膜内部の未硬化物量の増加による着色レジスト膜の硬度の減少等の面で不十分になる場合がある。

【0026】又、感光性着色組成物を構成する重合開始剤の量は、顔料以外の被膜形成材料中において約5～35重量%を占める割合であり、好ましくは約10～30重量%を占める割合である。重合開始剤の量が約5重量%未満であると、感光性着色組成物の感度が低下するとともに、形成される着色レジスト膜の耐熱性、硬度、その他の物理的強度の面で不十分になり、一方、重合開始剤が約30重量%を越えると、感光性着色組成物の保存

性(安定性)が低下するとともに、形成される着色レジスト膜の接着性、可撓性等の面で不十分になる場合がある。

【0027】尚、重合開始剤は、顔料を十分に分散させた前記の多官能(メタ)アクリレートモノマー及び有機重合体からなるレジスト組成物に最初から添加していてもよいが、比較的長期間保存する場合には、使用直前にレジスト組成物中に分散或いは溶解することが好ましい。尚、本発明の上記感光性着色組成物は、上記成分を必須成分とするが、感光性着色組成物の塗布適性、感度、被膜の架橋密度調整等の目的で、各種有機溶剤、各種ポリマー、増感剤、連鎖移動剤等、当該技術分野で公知の他の添加剤を必要に応じて添加することができる。

【0028】本発明の感光性着色組成物は、前記各成分及び適当な有機溶剤を配合し、例えば、ペイントシェーカー、ビーズミル、サンドグラインドミル、ボールミル、アトライターミル、二本ロールミル等の分散機を用いて分散することによって得られる。得られる感光性着色組成物は、有機溶剤が媒体となっている塗工液又はインキの状態であって、必要に応じて使用直前に有機溶剤を加えて希釈して使用してもよい。

【0029】更に、この時にポリカルボン酸型高分子活性剤、ポリスルホン酸型高分子活性剤のアニオン系顔料分散剤、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー等のノニオン系顔料分散剤等の顔料分散剤、アントラキノン系、ペリレン系、フタロシアニン系、キナクリドン系等の有機色素にアミノ基、カルボキシル基、スルホン酸塩基、カルボン酸アミド基、水酸基等の置換基を導入した有機色素の誘導体等を加えると、顔料の分散性や分散安定性が良好になり好ましい。これらの顔料分散剤や有機色素の誘導体は、顔料100重量部に対して50重量部以下で用いるのが好ましい。

【0030】上記の感光性着色組成物を用いてカラーフィルターのパターンを形成する方法は、従来公知の方法でよく、例えば、適当な順序でR、G、B及びBkの該感光性着色組成物を透明基板上にスピンコート、低速回転コーターやロールコーターやナイフコーター等を用いて全面コーティングを行うか、或は各種の印刷方法による全面印刷又はパターンよりやや大きな部分印刷を行い、予備乾燥後フォトマスクを密着させ、超高圧水銀灯を使用して露光を行ってパターンを焼き付ける。次いで現像及び洗浄を行い、必要に応じてポストバークを行うことによりカラーフィルターのパターンを形成することができる。

【0031】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中部又は%とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

実施例1

透明基板として、低膨脹ガラス(コーニング社製)を、

13

14

| | No.1 | No.2 | No.3 | No.4 |
|---------------------|----------|--------|---------|---------|
| カーボンブラック (MA-8) | 0.55 部 | 0.55 部 | 0.55 部 | 0.55 部 |
| 分散剤 (Disperbyk 161) | 0.22 部 | 0.22 部 | 0.22 部 | 0.22 部 |
| ベースポリマー (P) | Bz:St:AA | 1:1:1 | 1:0.5:3 | 1:0.1:1 |
| | 含有量 | 0.26 部 | 0.26 部 | 0.26 部 |
| モノマー (M) (TMPTA) | 0.39 部 | 0.39 部 | 0.39 部 | 0.39 部 |
| 開始剤 (I) (I-369) | 0.13 部 | 0.13 部 | 0.13 部 | 0.13 部 |
| 溶剤 (ブチルセロソルブ) | 6.2 部 | 6.2 部 | 6.2 部 | 6.2 部 |
| P/V 比 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.55 |
| P/V/I 比 | 2:3:1 | 2:3:1 | 2:3:1 | 2:3:1 |

【0038】

* * 【表3】表3: 各サンプルの物性及び評価

| サンプルNo. | ベースポリマーの酸価 (mgKOH/g) | 感度 (mJ/cm ²) | 現像特性 | 解像度 (μ m ライン アンドスペース 解像) | 膜均質性 |
|---------|-------------------------|-----------------------------|-------|--|---------|
| No.1 | 79.5 | 300 | 溶解型○ | 3 | 均質○ |
| No.2 | 164.8 | 600 | 剥離型× | 5 | 面線細り○ |
| No.3 | 59.9 | 800 | 剥離型× | 10 | スカム発生× |
| No.4 | 81.0 | 400 | 溶解粉状△ | 5 | 若干ヒゲあり× |

着色硬化膜面の均質性（表面荒れ）に関しては、現像後に画素を偏光フィルター付き光学顕微鏡で反射光観察した場合に視野散乱等による白化がある場合は×、表面散乱観察のない場合を○とした。

【0039】更にこれらの結果をもとにして、KOH濃度0.1重量%水溶液（pH9～10、液温24℃）によって現像し、各レジストの溶解速度を以下のようにして求めた。

〔感光性着色組成物のアルカリ現像液に対する溶解速度の測定〕実施例1に従って分散した着色分散液（C.

1. pigment Red177を使用）125部にアクリル3系共重合体樹脂（共重合比：ベンジルメタクリレート：スチレン：アクリル酸が1：1：1）8.3部とモノマー（トリメチロールプロパンアクリレート、日本化薬製）6.7部と開始剤（イルガキュア369、日本チバガイギー製）4部と溶媒（ブチルセロソルブ）17.1部を加え、ペイントシェーカーを使用して良く混合・分散し、感光性着色組成物を作製した。更に同様にして、粉溶解性を示す組成No.4並びに剥離型特性を示す組成No.3の感光性着色組成物を作製した。次に、予め重量を測定した（ガラス）基板上に、作製した感光性着色組成物を約2g滴下し、スピンコート法で膜厚約1 μ mとし、溶媒を除去するために70℃でクリーンオープン乾燥させた。乾燥後再び重量を測定し、基板

※上に付着しているレジスト量を求めた。これらの基板を90℃で3～4分間プリベイク後、マスクパターンを用いて露光（300mJ/cm²）した。0.1重量%のKOHアルカリ水溶液現像液で一定時間（30sec或いは1分間）現像を行った（現像液温度は23～25℃、以下の実施例でも同様にした。）。現像終了後に、基板を速やかに取り出した。レジスト板を一定枚数現像する度に現像液をサンプリングした。水洗を終了した基板は、常温にて良く乾燥させ水分を除去した。乾燥させた基板の重量を再び測定し、基板に残っているレジストの量を求め、更に現像液中に溶解したレジスト量を算出した。

【0040】サンプリングした現像液は、石英セル（光路長1cm）に入れ、分光光度計（島津UV-3100PC）にて吸収スペクトルを測定した。測定した吸収スペクトルより、最大吸収波長565nmを利用して求めた各サンプルの吸光度と現像液中に溶出したレジスト量との関係を求めた（結果を図1に示す。）。この結果より現像液中のKOHアルカリ濃度が0.1重量%で1リットル中、1分間当り50mgから150mgの溶解速度で均一に溶出する組成のものは解像度、画線均質性が確保されていた。更に現像特性が剥離型の場合、溶解速度は約40mg以下で最悪の場合、レジスト硬化膜の

みが浮遊状態をとる結果となった。一方、現像特性が溶

15

解型でも溶解速度が約200mg以上と速くなった場合は、硬化部と未露光部の差が現像時に採れず、画線均質性が確保できない状態をとる結果となった。

【0041】更に解像されたレジストパターン内部を実態顕微鏡で観察したところ、露光・現像後においてパターン解像はなされてもアルカリ現像液に対する耐性がなく、解像パターン面に小さなしわやクラックが発生し、ここからアルカリ現像液の浸透が急速に起こることによって、最終的にはガラス基板面からレジスト剥離（剥離）を引き起こし、レジスト感度を見かけ上で低下させていることがわかった。

【0042】実施例3（顔料に対する分散剤選択テスト、分散剤量の最適化を含む）

顔料として三菱ダイヤカーボンMA-8を使用して分散剤の選択を行った。使用した分散剤の種類を下記表5に示す。更に、これら分散剤とカーボン顔料の分散比率（D/P）は0.15とした。分散媒として表5に示したものを使用した。この配合で実施例1と同様のレジスト組成の割合で着色感光組成物を汲み上げ、この液をペイントシェーカーを利用して3時間分散した。着色感光組成物中の分散されたカーボン顔料の平均粒径はそれぞれ0.07~0.15 μ mであった。更にこの時の分散液粘度はそれぞれ下記6表のようになった。粘度の経時変化により分散液の安定性が判定可能であった。この結果、Disperbyk 170、EFGA-47EA、EFGA-46に関しては粘度が上昇する傾向にあり、保存安定性はなかった。

【0043】又、上記の各液についての基板密着性を、カッター等により硬化膜に1mm角のマスキングに筋を着け、そのマスキング100個について、セロテープ接着剥離による密着性テストを行って評価した。その結果を表4に示した。評価基準としては、剥離せずに基板面に残ったマスキングの個数が85個以上を◎、75以上を○、60以上を△、それ以下を×とした。

【0044】上記の検討の結果、本Bk顔料に対する最適な分散剤化学種としてはDisperbyk 161が選択されたが、表4に示したように、現像特性としてのレジスト

16

溶解速度の点では十分に満足するものとはいえなかった。そこで、Disperbyk 161単独と本発明における有機重合体との併用効果を調べるための比較サンプルNo. 7~No. 9を用意した。上述と同様に顔料として三菱ダイヤカーボンMA-8を使用し、分散剤の化学種としてDisperbyk 161と実施例2のNo. 1サンプルで使用した感光性着色組成物のベースポリマーであるBz:St:AA3系共重合体（共重合比率1:1:1）のものを組み合わせて分散液とした。Disperbyk 161とBz:St:AA3系共重合体の比率は0.25:0.75、0.5:0.5、0.75:0.25と変化させてNo. 7~No. 9の分散液を作製した。

【0045】各分散塗布液をガラス基板の上にスピンコーティング法によって1.0 μ m厚になるように塗布した。塗布後、CR乾燥機にて約100℃で3分間ブリーチを行い、続けて細線パターンを施したマスクを介して、アライナーによって200から2000mJ/cm²まで露光量を変化させて、それぞれパターンを焼き付けた。

【0046】現像は、自動現像装置を使用しKOH水溶液によってレジスト溶解させた後、水洗して行った。現像特性を確認後、ポストベーク200℃で60分間行い、最終的なパターン細線を顕微鏡により確認した。この結果、表4に示したようにDisperbyk 161とBz:St:AA3系共重合体の併用割合を0.25:0.75としたNo. 7の分散液着色感光組成物の場合、現像液中のKOHアルカリ濃度が0.1重量%の現像条件に対して均一な溶解型を示した。更にこのレジスト溶解速度は、同現像液1リットル、1分間当たり約100mgの溶出量であった。パターン細線はスカム等がなく、エッジ形状も正常で解像された。更にポストベーク後の膜減率は10%以下であることを確認した。

【0047】

【表4】表4：顔料に対する分散剤選択テスト、及び分散剤量の最適化

17

18

| No. | 分散剤化学種 | 露光量 (mJ/cm ²) | 現像特性 | 解像度 (μm ラインアンドス ペース解像) | 基板密着性 |
|-------|----------------------|------------------------------|---------------|------------------------------|-------|
| No. 1 | Disperbyk161 | 400 | 溶解 (やや 粉状) | 3 | ◎ |
| No. 2 | Disperbyk164 | 1200 以上 | 膨潤剥離 | — | ×膜剥れ |
| No. 3 | Disperbyk170 | 1200 以上 | 膨潤剥離 | — | ×膜剥れ |
| No. 4 | EFKA-400 | 800 | 溶解 (粉状) | 5 | ○ |
| No. 5 | EFKA-46 | 1200 以上 | 剥離 | — | ×膜剥れ |
| No. 6 | EFKA-47EA | 1200 以上 | 剥離 | — | ×膜剥れ |
| No. 7 | 161:3系共重 合体=25:75 | 300 | 溶解 (均一) | 1 | ◎ |
| No. 8 | 161:3系共重 合体=50:50 | 500 | 溶解 (粒状) | 5 | △ |
| No. 9 | 161:3系共重 合体=75:25 | 800 | 膨潤剥離 | パターン解像せ ず | ×全面剥離 |

【0048】

* * 【表5】表5:表4で用いた分散剤の内容

| 分散剤 | メーカー | 内容 | 不揮発分 (有効成分) | アミン価 mgKOH/g | 比重 | 溶剤 |
|------------------------|------------|----------------------|----------------|-----------------|------|---------------------------|
| Disperbyk 161 | ビック ケミー | 高分子共 重合物 | 30% | 11 | 1.01 | PGMEA/ 酢酸ブチル |
| Disperbyk 164 | ビック ケミー | 高分子共 重合物 | 60% | 17 | 1.02 | 酢酸ブチル |
| EFKA Polymer 400 | エフカ | 高分子量 ポリアク リレート | 40% | 41 | 0.95 | 酢酸ブチル/ sec-ブタノール |
| Disperbyk 170 | ビック ケミー | 高分子共 重合物 | 30% | 11 | 1.02 | PGMEA/ 酢酸ブチル |
| EFKA 46 | エフカ | 高分子量 ポリウレ タン | 40% | 15~20 | | 酢酸ブチル/ PGMEA/ ブタノール |
| EFKA 47EA | エフカ | 高分子量 ポリウレ タン | 35% | 16~22 | | エチルアセトネー ト/IPA |

【0049】

【表6】表6:分散剤の検討

※

※40

| 分散剤 | 粘度 B型粘度計 25℃ cps |
|------------------|---------------------|
| Disperbyk 161 | 4.04 |
| Disperbyk 164 | 182.0 |
| EFKA Polymer 400 | 5.92 |
| Disperbyk 170 | 303.5 |
| EFKA 46 | 3.45 |
| EFKA 47EA | 6.20 |

50 上記の粘度は、顔料(P):20%、D/P=0.15

をペイントシェーカーにて3時間分散した後に測定した結果である。

【0050】実施例4（モノマー化学種の最適化）
実施例2のサンプルNo. 1をREF.としてモノマーの化学種のみを表7に示したように変更させて検討し *

*た。評価は現像性、感度及び基板密着性について行った。

【表7】表7：モノマー化学種の最適化に使用したサンプル

| カーボンブラック | 分散剤 | ベースポリマー (P) | モノマー (M) | 開始剤 (I) | 溶剤 | P/V比 | P/V/I比 |
|---------------|--|-------------------------------|---------------|---------------|---|------|--------|
| MA-B 6.48部 | Disperbyk161 とBz:St:AA との混合 (25/75) 2.588部 | Bz:St:AA (1:1:1) 1.788部 | TMPTA 5.7部 | I-369 1.9部 | ブチルセロソ ルブ+3-メ トキシブチル アセテート 73.89部 | 0.55 | 2:3:1 |

上記成分を混合し、それに3-メトキシブチルアセテート溶剤を加え、それぞれをペイントシェーカー、ビーズミル等で分散して着色塗布液とした（添加するモノマー種等との溶解性を考慮して混合溶媒系とした。）。 *

【0051】上記感光性着色塗布液中の顔料分散粒子径が、 D_{50} で $1.0\mu\text{m}$ 以下になるように分散した。粒子径並びに粒度分布の確認は日機装（株）社製マイクロトラックUPA粒度分析計で行った。塗布液をガラス基板上にスピコーティング法によって $1.0\mu\text{m}$ 厚になるように塗布した。膜厚は触針式法によるデックタック装置で計測した。塗布後、CR乾燥機にて約 100°C で3分間プリベークを行い、続けて細線パターンを施したマスクを介して、アライナーによって70から $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ まで露光量を変化させてそれぞれパターンを焼き付けた。現像は、自動解像装置を使用しKOH濃度0.1重量%水溶液（現像液温度 $23\sim 25^\circ\text{C}$ ）によってレジストを溶解させた後水洗した。

※【0052】表8に示したように、モノマー種がTMPTAの場合には現像特性は均一な溶解型を示した。更にこのレジスト溶解速度は本現像液条件で現像液1リットル、1分間当り 100mg の溶出であった。パターン細線を顕微鏡により確認後、ポストベークを 200°C で60分間行った。パターン細線はスカム等がなくエッジ形状も正常で、各色で以下のように解像された。TMPTA系の同様組成で赤は $1.0\mu\text{m}$ （感度約 $80\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）、緑は $1.5\mu\text{m}$ （感度約 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）、青は $1.2\mu\text{m}$ （感度約 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）、黒は $2.5\mu\text{m}$ （感度約 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）以下であるラインアンドスペースのパターンが解像されていた。更にポストベーク後の膜減率は10%以下であることを確認した。

【0053】

【表8】表8：モノマー組成と結果

| No. | モノマー種 | 現像特性 | 感度 (mJ/cm^2) | 基板密着性 |
|------|--------|-----------|-----------------------------------|-------|
| No.1 | TMPTA | 溶解型（均一） | 300 | ◎ |
| No.2 | THE330 | 荒い粒状溶解 | 500 | ○ |
| No.3 | DPHA | 荒い粒状溶解 | 700 | △ |
| No.4 | PTEA | 荒い粒状溶解 | 500 | ○ |
| No.5 | GPO303 | 溶解型（臭気あり） | 500 | ○ |

TMPTA：トリメチロールプロパントリアクリレート
THE330：カヤラッド THE-330（3官能アクリレートモノマー、日本化薬製）
DPHA：ジペンタエリスリトール（ペンタ及び）ヘキサアクリレート
PTEA：ペンタエリスリトールトリアクリレート
GPO303：カヤラッド GPO-303（3官能アクリレートモノマー、日本化薬製） ★

★【0054】実施例5（開始剤化学種の最適化検討）
実施例2のサンプルNo. 1をREF.として光重合開始剤の化学種のみを変更して検討した。評価は特に感度を重視し、現像性、感度及び基板密着性についても行った。その結果を表9に示した。

【0055】

【表9】表9：開始剤化学種の種類と結果

21

22

| No. | 開始剤化学種 | 感度 (mJ/cm ²) | 現像特性 | 基板密着性 |
|-------|-------------------------|-----------------------------|---------|-------|
| No.1 | イルガキュア (I-) 907 | 800 | 表面硬化のみ | ×残膜なし |
| No.2 | I-369 | 300 | 溶解 (均質) | ◎ |
| No.3 | I-187 | 800 | 表面硬化のみ | ×膜剥離 |
| No.4 | Triazine (TAZ) - 110 | 400 | 溶解 (均質) | ○ |
| No.5 | TAZ - 101 | 1600 | 表面硬化のみ | ×残膜なし |
| No.6 | TAZ - 104 | 800 | 溶解 (粉状) | ○ |
| No.7 | DETX - S | 1200 | 溶解 (粉状) | △ |
| No.8 | DETX - S + DMBI | 400 | 溶解 (粉状) | ○ |
| No.9 | DETX - S + EPA | 400 | 溶解 (粉状) | ○ |
| No.10 | I-369 + DETX - S + DMBI | 400 | 溶解 (粉状) | ◎ |
| No.11 | I-369 + DETX - S + EPA | 400 | 溶解 (粉状) | ◎ |
| No.12 | I-369 + TAZ - S | 250 | 溶解 (均一) | ◎ |
| No.13 | I-208 | 1800以上 | 溶解 (粉状) | ×膜剥離 |
| No.14 | I-369 + I-208 | 1200 | 溶解 (粉状) | △ |
| No.15 | I-851 | 1800以上 | 表面硬化のみ | ×残膜なし |
| No.16 | I-907 + DETX - S | 700 | 溶解 (粉状) | ×膜剥離 |
| No.17 | ルシリン | 800 | 溶解 (粉状) | △ |

【0056】開始剤種がI-369系の場合に現像特性、感度、基板密着性においてバランスがとれた良好な特性を示した。現像特性は均一な溶解型であった。更にこの系でのレジスト溶解速度は本現像液条件で現像液1リットル、1分間当り90mgの溶出であった。パターン細線を顕微鏡により確認後、ポストバーク200℃で60分間行った。パターン細線はスカム等がなくエッジ形状も正常で、各色で以下のように解像された。I-369系の同様組成で赤は1.1μm (レジスト溶解速度110mg、感度約70mJ/cm²)、緑は1.2μm (レジスト溶解速度120mg、感度約100mJ/cm²)、青は1.1μm (レジスト溶解速度100mg、感度約100mJ/cm²) 以下でラインアンドスペースのパターンが解像されていた。更にポストバーク後の膜減率は10%以下であることを確認した。Bkでの系においては、絶対的に遮光性が高く感度が低下するが、開始剤の複合使用で感度改善をはかった。単独での使用の場合、イルガキュア369>TAZ104≧TAZ110>ルシリン>DETX-S (感度小) の順の結果を示した。

【0057】一方、2種以上の開始剤併用に関しては、本発明の系においてイルガキュア369とDETX-S*

*を4:1~8:1の間の濃度で使用した場合、最も感度が高いことが確認された。同様組成で赤は1.2μm (レジスト溶解速度110mg、感度約65mJ/cm²)、緑は1.5μm (レジスト溶解速度120mg、感度約100mJ/cm²)、青は1.2μm (レジスト溶解速度90mg、感度約100mJ/cm²) でラインアンドスペースのパターンが解像されていた。更にポストバーク後の膜減率は10%以下であることを確認した。又、DETX-Sはアミン類の添加によって光重合促進効果があることがわかった。

【0058】実施例6 (感度向上のための色素増感化学種の最適化検討)

実施例5のサンプルNo. 2をREF. (I-369系開始剤) として現像特性を阻害することなく、レジスト感度の向上をはかるために更に色素を添加した系 (色素増感による) で検討した。添加した色素の化学種のみを変更させて検討した。評価は感度改良を重視し、感光性組成物との相互作用でゲル化したり現像特性を明らかに阻害したものは除去した。色素の添加量は開始剤使用量の1/100部とした。

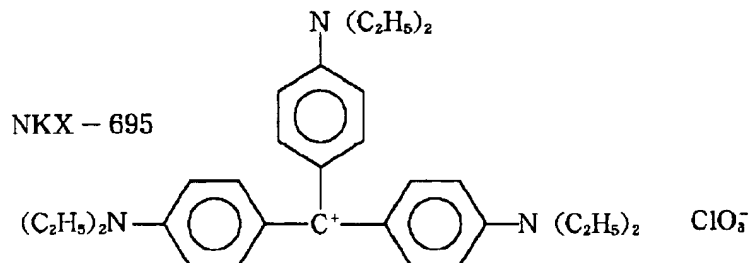
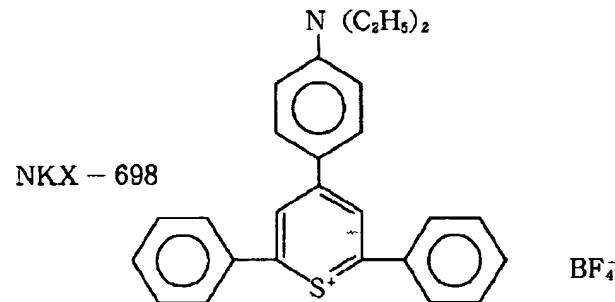
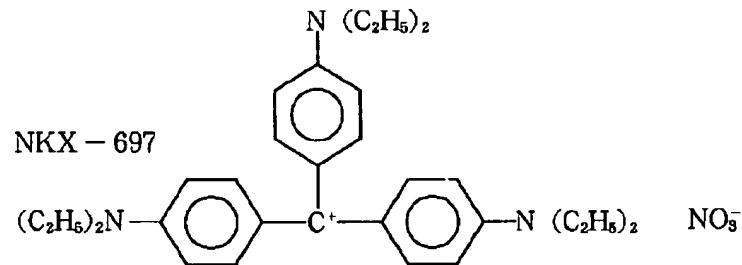
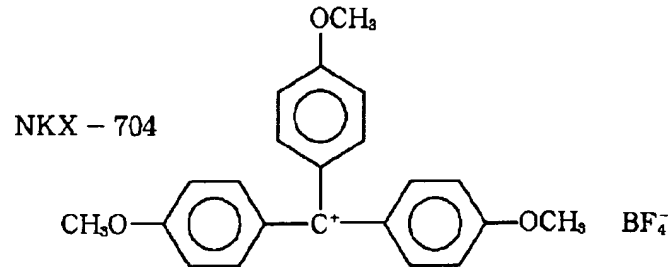
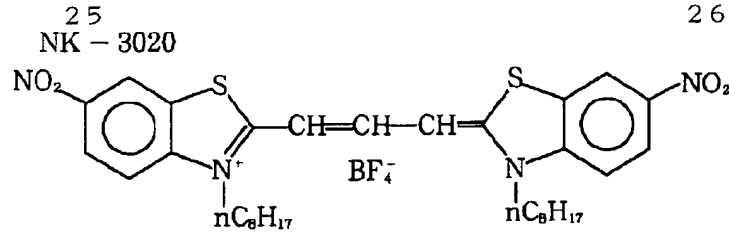
【0059】

【表10】表10: 色素増感化学種の種類と結果

23

| No. | 色素名 | 感度 (mJ/cm ²) | 解像度 (μ m) | 現像特性 | 基板密着性 |
|------|---------|-----------------------------|-------------------|---------|-------|
| REF. | | 300 | 3 | 溶解 (均一) | ◎ |
| No.1 | NK-3020 | 500 | 3 | 溶解 (粒状) | ◎ |
| No.2 | NKX-704 | 800 | 5 | 溶解 (粒状) | ×泳ぎあり |
| No.3 | NKX-697 | 800 | 5 | 溶解 (粒状) | △ |
| No.4 | NKX-698 | 1200 | 7 | 溶解 (粒状) | △ |
| No.5 | NKX-695 | 1200 | 7 | 溶解 (粒状) | ×泳ぎあり |
| No.6 | エリスロシン | 300 | 0.75~1 | 溶解 (均一) | ◎ |
| No.7 | メチレンブルー | 300 | 2 | 溶解 (均一) | ○ |

【0060】



【0061】この結果により、光還元性の高い色素においてその効果が示された。これより、エリスロシン、メチレンブルー以外の光還元性色素も本発明では用いられる。更には、(増感)色素の添加は感度並びに基板密着性に対して効果が大きいことがわかった。但し色素の添加量は開始剤使用量の10/100部以上とした場合、感度低下並びに解像度パターンの泳ぎを引き起こした。

【0062】実施例7(連鎖移動剤の効果、感度向上のためのラジカル活性種の検討)

*

*実施例5のサンプルNo. 2をREF. (I-369系開始剤)として現像特性を阻害することなく、レジスト感度の向上をはかるために更に連鎖移動剤を添加した系で検討した。添加した連鎖移動剤の化学種のみを変更させて検討した。評価は現像特性及び感度改良を重視した。尚、連鎖移動剤の添加量は開始剤使用量の3/100部とした。

【表11】表11：連鎖移動剤の種類と結果

【図1】

